

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-511572

(43) 公表日 平成8年(1996)12月3日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 0 8 F 16/12	M K X	9166-4 J	C 0 8 F 16/12	M K X
4/70	M F G	8930-4 J	4/70	M F G
C 0 8 G 59/18	N L E	8416-4 J	C 0 8 G 59/18	N L E
59/40	N H X	8416-4 J	59/40	N H X
59/50	N J E	8416-4 J	59/50	N J E
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 64 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-501785  
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)5月12日  
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)12月18日  
 (86) 国際出願番号 PCT/US94/05243  
 (87) 国際公開番号 WO94/29364  
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)12月22日  
 (31) 優先権主張番号 08/078, 738  
 (32) 優先日 1993年6月16日  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, CN, JP, KR

(71) 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニユファクチャリング カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター (番地なし)  
 (72) 発明者 マホーニー, ウェイン エス.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427 (番地なし)  
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定化カチオン硬化性組成物

(57) 【要約】

本発明は少なくとも1種のエポキシモノマーまたは少なくとも1種のビニルエーテルモノマーおよびそのための開始剤系を含むエネルギー重合性組成物を提供し、ここで、前記開始剤系は少なくとも1種の有機金属錯塩および少なくとも1種の安定剤を含む。硬化した組成物は有用な物品または被覆された物品を提供する。

## 【特許請求の範囲】

1. a) エポキシモノマー及びビニルエーテル含有モノマーからなる群から選択される少なくとも一種のカチオン硬化性モノマーと、

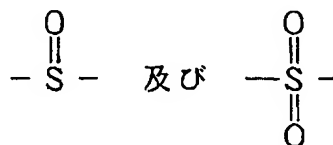
b) (1) 有機金属錯体カチオンの少なくとも一種の塩と、

(2) 第1種～第5種からなる群から選択される少なくとも一種の安定化添加剤又はその活性部とを含んでなる二成分開始剤との前記成分a)及びb)を含んでなるエネルギー重合性組成物であって、

前記第1種は、式I I I

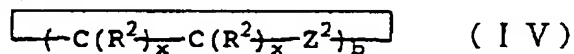


(式中、Z<sup>1</sup>は



から選択される二価部分であり、各R<sup>1</sup>は独立してC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基及び縮合又は非縮合芳香族環数1～4の基から選択される基であり、R<sup>1</sup>同士が一緒に環原子数5～7の複素環を形成できる)で表される化合物であり；

前記第2種は、式I V



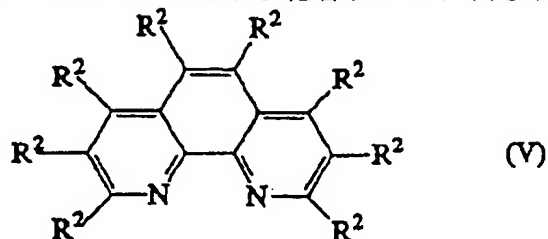
(式中、Z<sup>2</sup>は二価の-O-、-S-又は-NH-であり；各R<sup>2</sup>は独立して水素であるか、前記で定義したR<sup>1</sup>であるか、2つのR<sup>2</sup>と一緒に少なくとも一個の飽和または不飽和の環を形成でき、前記環が炭素数1～30のアルキル、アルケニル又はアルキニル基で置換されていても非置換であってもよく；これらの炭素原子はO、

S及びNから選択される10個以下の個々の非カテネート化ヘテロ原子で中断されていてもよく；

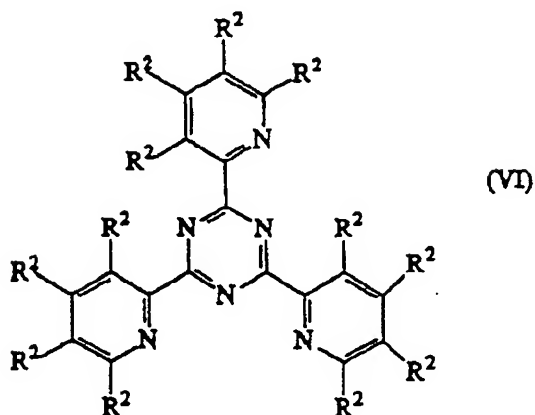
xは1又は2であり、そしてbは3～10の整数である)で表される大環状化

化合物を含んでなり；

前記第3種は、式V及びVIを有する化合物により表され：

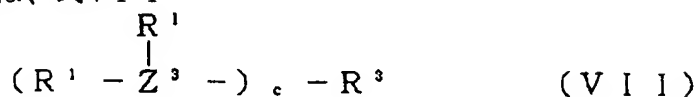


(式中、各R²は独立して前記で定義した通りである)；及びトリピリジルトリアジン類



(式中、各R²は独立して前記で定義した通りである)；

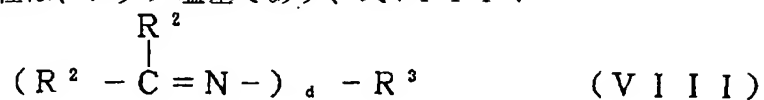
前記第4種は、式VII



(式中、Z³は窒素、リン、ヒ素又はアンチモンであり；各R¹は

独立して前記で定義した通りであり、そしてR³はR¹又はアルキレン及びフェニレン基から選択される二官能基であり、cは1又は2である)で表される化合物であり；

前記第5種は、シッフ塩基であり、式VIII：



( 式中、 $R^2$  及び  $R^3$  は独立して前記で定義した通りであり、 $d$  は 1 又は 2 であり ) の化合物により表すことができ；前記組成物は任意に少なくとも一種のモノー若しくはポリーアルコール又は硬化速度を増加するための少なくとも一種の添加剤を含んでなる組成物。

2. 有機金属錯体カチオンの前記塩が、下式



( 式中、 $M$  は  $Cr$ 、 $Ni$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Mn$ 、 $Tc$ 、 $Re$ 、 $Fe$ 、 $Ru$ 、 $Os$ 、 $Co$ 、 $Rh$  及び  $Ir$  を含む群から選択され；

$L^1$  は無か、芳香族化合物及び複素環芳香族化合物から選択でき且つ  $M$  の原子価殻に  $\pi$  電子 6 個を与えることができる  $\pi$  電子を与える同一又は異なるリガンドの 1 つ又は 2 つを表し；

$L^2$  は無か、シクロペンタジエニル及びインデニルアニオン基から選択でき且つ  $M$  の原子価殻に  $\pi$  電子 6 個を与えることができる  $\pi$  電子を与える同一又は異なるリガンドの 1 つ又は 2 つを表し；

$q$  は錯体カチオンの残留電荷である 1 又は 2 の整数であり；

$y$  及び  $z$  は 0、1 又は 2 の整数であるが、 $y$  と  $z$  の総和は 2 に等しく；

$X$  は金属又はメタロイドの有機スルホネートアニオン及びハロゲン含有錯体アニオンから選択されるアニオンであり；そして

$n$  は錯体カチオンの電荷  $q$  を中和するのに必要とする錯体アニオン数である 1 又は 2 の整数である) で表される請求項 1 に記載の組

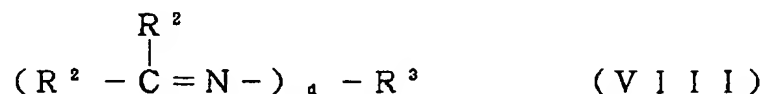
成物。

3. 前記塩が、ビス-( $\eta^6$ -アレーン)鉄錯体カチオン及びビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)鉄錯体カチオンからなる群から選択される請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

4. ビス-( $\eta^6$ -アレーン)鉄錯体カチオンとともに使用される前記安定化添加剤が第 1 種～第 3 種からなる群から選択される式を有するか、ビス- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)鉄錯体カチオンとともに使用される前記安定化添加剤が第 2 種、第 4 種及び第 5 種からなる群から選択される請求項 3 に記載の組成物。

5. 請求項1～4のいずれかに記載の硬化した組成物。
6. a) 請求項1～4のいずれかに記載の硬化性組成物を準備する工程と、  
b) 前記組成物に、十分なエネルギーを熱及び光の少なくとも一つの形態でいずれかの組み合わせ及び順序において加えて前記組成物を硬化させる工程と、  
を含んでなる方法。
7. 少なくとも一方の表面に請求項1～5のいずれかに記載の組成物の層を有する基材を含んでなる物品。
8. 前記組成物が、接着剤、保護塗料又は研磨塗膜若しくは磁気媒体用バインダーである請求項7に記載の物品。
9. a) 基材の少なくとも一方の表面に、請求項1～4のいずれかに記載のエネルギー重合性組成物層を塗布する工程と、  
b) 前記組成物に、十分なエネルギーを熱及び光の少なくとも一つの形態で、いずれかの組み合わせ及び順序において前記組成物を硬化させるに十分な時間供給する工程と、  
を含んでなる方法。
10. 有機金属錯体カチオンの少なくとも一種の塩と、下式VI

II :



(式中、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は独立して前記で定義した通りであり、 $d$ は1又は2である)により表されるシッフ塩基とを含んでなる請求項1～4のいずれかに記載の二成分開始剤を含んでなる物質の組成物。

## 【 発明の詳細な説明】

## 安定化カチオン硬化性組成物

## 発明の分野

本発明は、カチオン硬化性モノマーと、二成分開始剤として少なくとも一種の有機金属錯体塩と少なくとも一種の安定化添加剤とを含んでなるエネルギー重合性組成物並びに前記組成物の硬化方法に関する。また、本発明は、硬化組成物を含んでなる物品の製造に関する。組成物は、成形品、耐磨耗性塗膜を含む塗料及び研磨剤及び磁気媒体用バインダーとして有用である。

## 発明の背景

エポキシド、即ち、一つ以上の末端又はペンダント オキシラン( エポキシ) 基を有する有機化合物は、接着組成物において長年広範に使用されてきた。これらの化合物は、一般的に硬化又は固化剤を添加することにより固化している。数多くのエポキシ組成物は、室温以下の温度でさえ直ちに作用し始めるか、短時間のうちに作用し始める硬化剤を使用している。これらの二液型組成物では、エポキシド及び硬化剤を別個に保存し、使用直前にのみ混合する。一液型組成物には、固有的に保存寿命安定性の問題がある。

数多くの用途では、混合二液組成物が複数日数、複数週数又は複数月数の間安定であり、大きなバッチを調製して必要に応じて使用できるようにするのが望ましい。硬化性エポキシ組成物の硬化前の「ポットライフ」を延ばす種々の試みがなされてきた。これにより、エポキシドと硬化剤とを混合して使用前に一液として保存し、加熱して硬化できるようにすることができる。一般的に、エポキシ組

成物のポットライフが増加すると、硬化速度が対応して犠牲となることが判明した。さらに、完全反応を達成するには、即ち、全てのエポキシド官能基を消費させる場合、硬化時間が長くなり及び／又は硬化温度が高くなる。

エポキシド樹脂及び／又は他の硬化性組成物の調製及び／又は使用を開示している種々の刊行物について、以下説明する。

ヨーロッパ国特許出願第0 5 1 1 4 0 5 A 1 号は、ハロゲン化、パークロレート、アルキルスルフェート、アリアルスルホネート等の求核性対アニオンを

有するオニウム塩を、(  $n^6$ -アレーン ) (  $n^6$ -シクロペンタジエニル ) 鉄 ( + 1 ) 塩カチオン光開始剤により触媒されるカチオン重合性有機組成物の重合用安定剤として使用することを教示している。オニウム塩の対アニオンは、組成物の硬化中に重合反応の成長末端を攻撃して急速に反応を停止させる。

米国特許第5, 130, 406号及び第5, 179, 179号は、酸素添加シグマードナーリガンドを含有するカチオン開始剤を開示している。このような開始剤は、高吸湿性(感吸湿性)である欠点があり;さらには、これらの開始剤は、低温でエポキシドと混合しなければならないので、ワークタイムがほとんどない。

鉄-アレーン塩カチオン光開始剤は、酸素の存在下でピロールの重合を生じさせることが分かった( Rabek 等、Polymer 1992、33、4838~4844)。この重合は、プロトン及びFe(III)により触媒される水素原子引抜きを介して進行する。重合は、1,10-フェナントロリンの存在下で完全に抑制される。

米国特許第4, 920, 182号は、光照射及び続いての加熱によりエポキシ-及びカルボキシル末端ポリエステルの重合を開始す

る光活性化ビス-アレーンFe錯体の使用を開示している。しかしながら、光活性化前のポットライフ又は後のレーテンシーの程度だけでなく、硬化速度並び硬化速度とポットライフ及びレーテンシーとの関係については何の記載もない。

米国特許第4, 846, 905号は、エポキシド及びポリオールを共重合するための触媒として酸/アミン錯体を使用することを記載している。油のついた亜鉛メッキ鋼を接着するための構造用接着剤として使用するのに優れていることが示されているが、この特定の触媒系では、低温~中温での高速硬化を達成するために、ポットライフを犠牲にしている。

米国特許第4, 751, 138号は、カチオン有機金属塩、オニウム塩又は五フッ化アンチモン等の熱活性ルイス酸であることができる光開始剤の組み合わせを用いて、エポキシとアクリレートモノマーとの組み合わせを重合することにより調製される被覆研磨製品を教示している。アミンの添加によるルイス酸の安定

化が教示されている。

オーストラリア国特許出願第38551/85号は、a) カチオン又は遊離ラジカル重合性物質と、b) 鉄(II) -  $\eta^6$ -ベンゼン -  $\eta^6$ -シクロペンタジエニル錯体塩と、c) 増感剤及びある種のモノマーではd) 電子受容体とから構成されている硬化性組成物を記載している。電子受容体は、好ましくは有機ヒドロペルオキシド、有機過酸又はキノンである。

米国特許第5,073,476号は、カチオン重合できる有機物質の照射及び/又は遊離ラジカルによる重合用電子受容体と混合した鉄(II)芳香族錯体の組み合わせを教示している。ニトリル、アミド、ラクトン又は尿素誘導体であることができる弱有機塩基の添加により組成物の暗所での保存能を増加する方法については明確

には言及していない。

米国特許第5,089,536号は、有機金属錯体カチオンのイオン性塩とカチオン硬化性モノマーとを含んでなる硬化性組成物を開示している。ここに開示されている新規化合物は、米国特許第5,191,101号の特許請求の範囲に記載されている。カチオン硬化性組成物の保存寿命又はポットライフをどのように増加するかについては教示がない。

カナダ国特許出願第2,040,010号は、鉄-アレーン錯体と、重合禁止剤として特定の第一アミン又はビピリジンとを含んでなるエポキシ樹脂組成物に関する。このエポキシ含有組成物では、硬化するのに光活性が必要である。

米国特許第4,503,211号は、置換ペンタフルオロアンチモン酸の液状塩と芳香族アミンとを含んでなる新規な硬化剤を含む潜硬化性エポキシ樹脂組成物がポットライフが長く、しかも加熱した時に急速に硬化することを教示している。

米国特許第5,047,376号は、鉄/アレーン塩及びポリカルボン酸系無水物又はポリイソシアネートの分散液又は溶液を使用した加熱又は化学線による有機カチオン重合性物質の活性化を教示している。この特許は、上記組成物を用いると保存寿命が増加することを教示している。



導電性金属含有接着剤が、カナダ国特許第1, 277, 070号に記載されている。塗布性組成物を製造するのに有用な有機溶媒が開示されており、それらには、ある種のスルホキシド、スルホン、カルボキシレート及びラクトンなどがある。

#### 発明の概要

簡単に述べると、一態様において、本発明は、

a) エポキシモノマー及びビニルエーテル含有モノマーからなる群から選択される少なくとも一種のカチオン硬化性モノマーと、

b) (1) 有機金属錯体カチオンの少なくとも一種の塩と、

(2) 少なくとも一種の安定化添加剤を含んでなる二成分開始剤と、

c) 任意に、アルコール含有物質、硬化速度を増加するための添加剤及びさらなるアジュバントのうちの少なくとも一つと、

を含んでなるエネルギー重合性組成物を提供する。

さらなる態様において、本発明は、

(a) 上記した本発明の硬化性組成物を準備する工程と、

(b) 前記組成物に、十分なエネルギーを熱及び光の少なくとも一つの形態で、いずれかの組み合わせ及び順序において加えて前記組成物を硬化させる工程であって、エネルギーが好ましくは熱のみである工程と、

を含んでなる組成物の硬化の制御方法を提供する。

さらなる態様において、本発明は、少なくとも一方の表面に本発明の組成物の層を有する基材を含んでなる物品を提供する。この物品は、

(a) 基材を準備する工程と、

(b) 基材に、少なくとも一種のエポキシモノマー又はビニルエーテルモノマーと、有機金属錯体カチオンの少なくとも一種の塩と少なくとも一種の安定化添加剤とを含んでなる二成分開始剤系と、任意にアジュバントとを含んでなるエネルギー重合性組成物を塗布する工程であって、好ましくは塗布が、バー、ナイフ、リバースロール、押出ダイ、ローレットロール又はスピンコーティング等の方法によるか、噴霧、はけ塗りにより行われる工程と、

( c ) 前記組成物に、十分なエネルギーを熱及び光の少なくとも

一つの形態で、いずれかの組み合わせ及び順序において前記組成物を硬化させるに十分な時間供給する工程であって、好ましくは熱のみを使用する工程と、を含んでなる方法により提供できる。

本明細書において用いるときに、

「エネルギー誘発硬化」とは、熱又は電磁放射線(紫外線、可視線又は電磁線)によるか、電磁放射線と熱(赤外及び熱)手段とを、熱と光を同時か、いずれかの順序、例えば、熱→光の順序、光→熱→光の順序のように組み合わせによる硬化又は重合、好ましくは熱エネルギーのみを使用する硬化又は重合を意味し；

「触媒的に効果的な量」とは、硬化性組成物を、規定条件下で少なくとも組成物の粘度の増加が生じる程度まで重合生成物に重合するのに十分な量を意味し；

「有機金属塩」は、元素の周期律表の遷移金属系列の金属原子に結合しているカチオンが有機基の少なくとも一個の炭素原子を含有する有機金属錯体カチオンのイオン性塩を意味し(「Basic Inorganic Chemistry」、F. A. Cotton、G. Wilkinson、Wiley、1976、第497頁)；

「開始剤」と「触媒」は、互換可能に使用され、化学反応速度を変化させる物質を意味し；

「カチオン硬化性モノマー」は、少なくとも一種のエポキシド及び／又は少なくとも一種のビニルエーテル含有物質を意味し；

本明細書で使用される用語「重合性組成物」とは、開始剤系とカチオン硬化性モノマーとの混合物を意味し；アルコール、速度増強剤及びアジュバントを任意に存在させることができ；

「重合又は硬化する」とは、組成物に、熱及び光の少なくとも一

つの形態で、いずれかの順序又は組み合わせにおいて十分なエネルギーを供給して組成物の物理的状态を変更すること、組成物を流体からより流動性の少ない状態に変換させること、粘着状態から非粘着状態とすること、可溶性状態から不溶

性状態とすること、又は反応における消費によりカチオン重合性物質の量を減少させることを意味し；

「開始系」、「開始剤系」又は「二成分開始剤」は、有機金属錯体カチオンの少なくとも一種の塩及び少なくとも一種の安定化添加剤を意味し、この系はカチオン重合を開始でき；

「安定化添加剤」は、本発明の組成物の硬化を適度にする特定種類の化合物の少なくとも一種を意味し；

「基」、「化合物」又は「リガンド」は、置換を可能にするか、所望の生成物を妨害しない通常の置換基によって置換できる化学種を意味し、例えば、置換基は、アルキル、アルコキシ、アリール、フェニル、ハロ（F、Cl、Br、I）、シアノ、ニトロ等であることができ、そして

「エポキシ／ポリオール」及び「触媒／添加剤」等は、スラッシュ（「／」）の両側の置換基の組み合わせを意味する。

本発明者等は、産業は、ポットライフが長い組成物、好ましくは光によって活性化される必要がないが、まだ広い温度範囲（50℃～200℃）で迅速に硬化し、その意図する用途により必要とされる所望の物性を保持するであろう熱硬化性エポキシ又はビニルエーテル含有樹脂組成物から利益を得ることができることを確認した。

本発明者等は、開始剤系として、カチオン有機金属塩と本明細書に開示されている種類の安定剤との組み合わせを用いたエポキシ又はビニルエーテルモノマーの重合について当該技術分野においては何の教示もないと考える。

本発明の好ましい実施態様の詳細な開示

本発明によれば、少なくとも一種のエポキシモノマー又は少なくとも一種のビニルエーテルモノマーと、そのための開始系とを含んでなり、前記開始系が少なくとも一種の有機金属錯体塩と少なくとも一種の安定化添加剤とを含んでなるエネルギー重合性組成物が提供される。この硬化組成物は、有用な物品又は被覆物品を提供する。

有機金属カチオン塩と安定化添加剤とを含んでなる開始剤系を触媒的に有効な

量用いて本発明の方法により硬化又は重合できるエポキシ化合物には、カチオン重合を受けることが知られているものであり、1, 2-、1, 3-及び1, 4-環状エーテル(1, 2-、1, 3-及び1, 4-エポキシドとも称される)並びにビニルエーテルなどがある。

適当なエポキシ樹脂の記載については、「Encyclopedia of Polymer Science and Technology」、6、(1986)、322を参照できる。特に、有用な環状エーテルには、シクロヘキサンオキシド及びニューヨーク州ニューヨークにあるUnion Carbide社から入手できるERL(商標)シリーズ型樹脂等の環状脂肪族エポキシなどがあり、また、テキサス州ヒューストンにあるShell Chemical Co.から入手できるEpon(商標)シリーズ型エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂もある。

好ましいエポキシ樹脂には、ERL(商標)型樹脂、とりわけ3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート及び2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサ

ン並びに2, 2-ビス-[p-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]プロパン及びこの物質の連鎖延長型物質等のビスフェノールA Epon(商標)型樹脂などがある。また、複数エポキシ樹脂のブレンドを使用することも本発明の範囲内である。

モノマーを含有するビニルエーテルは、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル(ニュージャージー州ウェンにあるGAFから入手可能なRapicure(商標)DVE-3)、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル(Rapicure(商標)CHVE、GAF)並びにVEctomer 2010、VEctomer 2020、VEctomer 4010及びVEctomer 4020等のAllied Signal

製 V E c t o m e r ( 商標 ) 樹脂又は他の製造業者から入手できるそれらの等価物であることができる。複数のビニルエーテル樹脂のブレンドを使用することは、本発明の範囲内である。

また、一種以上のエポキシ樹脂を一種以上のビニルエーテル樹脂と配合して使用することも本発明の範囲内で可能である。異種の樹脂が、いずれの割合でも存在できる。

有機金属錯体カチオンの適当な塩には、米国特許第5,089,536号、第2欄、第48行～第16欄、第10行(引用することにより本明細書の開示の一部とされる)に開示されている塩などがあるが、これらには限定されない。

本発明の最も好ましい組成物においては、開始剤系の有機金属錯体塩は、下式により表される：



(式中、MはCr、Ni、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、R

u、Os、Co、Rh及びIrを含む群から選択され；

$L^1$ は、芳香族化合物及び複素環芳香族化合物から選択でき且つMの原子価殻に $\pi$ 電子6個を与えることができる $\pi$ 電子を与える同一又は異なるリガンドを表し；

$L^2$ はシクロペンタジエニル及びインデニルアニオン基から選択でき且つMの原子価殻に $\pi$ 電子6個を与えることができる $\pi$ 電子を与える同一又は異なるリガンドを表し；

qは錯体カチオンの残留電荷である1又は2の整数であり；

Xは金属又はメタロイドの有機スルホネートアニオン及びハロゲン含有錯体アニオンから選択されるアニオンであり；

y及びZは0、1又は2の整数であるが、yとZの総和は2に等しく；そして

nは錯体カチオンの電荷qを中和するのに必要とする錯体アニオン数である1又は2の整数である。

リガンド $L^1$ 及び $L^2$ は、遷移金属有機金属化合物の技術分野において周知である。

リガンド  $L^1$  は、化合物の総分子量とは無関係にアクセスできる芳香族基を有するいずれかのモノマー又はポリマー化合物により提供される。

リガンド  $L^1$  の具体例には、例えば、 $\eta^6$ -メシチレン、 $\eta^6$ -トルエン、 $\eta^6$ -p-キシレン、 $\eta^6$ -クメン、 $\eta^6$ -ヘキサメチルベンゼン、 $\eta^6$ -フルオレン及び $\eta^6$ -ナフタリン等の25個以下の環、100個以下の炭素原子並びに窒素、イオウ、非ペルオキシ酸素、リン、ヒ素、セレン、ホウ素、アンチモン、テルル、ケイ素、ゲルマニウム及び錫から選択される10個以下のヘテロ原子を有する置換及び非置換炭素環式及び複素環式芳香族リガンドがある。他の適当な芳香族化合物は、数多くの化学ハンドブックを参照す

ることにより見出すことができる。

リガンド  $L^2$  の具体例には、置換及び非置換  $\eta^5$ -シクロペンタジエニルアニオン、例えば、 $\eta^5$ -シクロペンタジエニルアニオン、 $\eta^5$ -メチルシクロペンタジエニルアニオン、 $\eta^5$ -ペンタメチルシクロペンタジエニルアニオン、 $\eta^5$ -トリメチルチンシクロペンタジエニルアニオン、 $\eta^5$ -トリフェニルシリルシクロペンタジエニルアニオン及び $\eta^5$ -インデニルアニオンから誘導されるリガンドがある。

リガンド  $L^1$  及び  $L^2$  の各々は、リガンドの金属原子への錯化作用を妨害しない基により置換できる。

リガンド  $L^1$  及び  $L^2$  は、独立してポリマー単位であることができる。 $L^1$  は、例えばポリスチレンにおけるフェニル基であることができる。 $L^2$  は、例えばポリ(ビニルシクロペンタジエン)におけるシクロペンタジエン基であることができる。ポリマーに存在する芳香族基の5~50%が金属カチオンと錯化されることが好ましい。

塗布組成物における有機金属錯体カチオンのイオン性塩における対イオンとして使用するのに適当な式IにおけるアニオンXは、Xが下式により表されることができるものである：



(式中、Dは元素の周期律表(CAS表示法)の第I B-VI I B及びVI I I

族から選択される金属又は第I I I A - V A 族から選択された金属若しくはメタロイドであり、

Q はハロゲン原子、ヒドロキシル基、フェニル基又はアルキル基であり、そして

r は1 ~ 6 の整数である)。

好ましくは、金属は、銅、亜鉛、チタン、バナジウム、クロム、

マンガン、鉄、コバルト 又はニッケルであり、メタロイドは、好ましくはホウ素、アルミニウム、アンチモン、錫、ヒ素及びリンである。好ましくは、ハロゲン原子Q は、塩素又はフッ素である。適当なアニオンの具体例には、B (フェニル)<sub>4</sub><sup>-</sup>、B (フェニル)<sub>3</sub>(アルキル)<sup>-</sup>(式中、アルキルはエチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等である)、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、SnCl<sub>5</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>5</sub>OH<sup>-</sup>、AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、AlF<sub>6</sub><sup>-</sup>、GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、InF<sub>4</sub><sup>-</sup>、TiF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ZrF<sub>6</sub><sup>-</sup>等がある。

有機金属錯体カチオンのイオン性塩における対イオンとして使用するのに適当な式I におけるさらなるアニオンX には、X が有機スルホネートであるものなどがある。適当なスルホネート含有アニオンの具体例には、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、p - トルエンスルホネート、p - クロロベンゼンスルホネート及び関連異性体がある。好ましくは、アニオンは、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>5</sub>OH<sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>及びCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>である。

有機金属塩は、当該技術分野において公知であり、例えば、E P O 第0 9 4 , 9 1 4 号、第0 9 4 , 9 1 5 号及び第1 2 6 , 7 1 2 号並びに米国特許第5 , 0 8 9 , 5 3 6 号、第5 , 0 5 9 , 7 0 1 号及び第5 , 1 9 1 , 1 0 1 号に開示されているように調製できる。また、二置換フェロセン誘導体は、J . A m e r . C h e m . S o c . 、1 9 7 8 年、1 0 0 、7 2 6 4 に記載されている一般的な方法により調製できる。フェロセン誘導体を酸化して、I n o r g . C h e m . 、1 9 7 1 年、1 0 、1 5 5 9 に記載されている方法により対応のフェロセニウム塩を調製できる。

本発明の組成物において有用な有機金属錯体カチオンの好ましい

塩は、式I（式中、 $L^1$ が好ましくはベンゼン系芳香族化合物から選択される、 $L^2$ はシクロペンタジエニルアニオン基を含有する化合物から選択され、MはFeであり、Xは $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $SbF_5OH^-$ 又はトリフルオロメタンスルホネートからなる群から選択される）から誘導される。本発明に有用な有機金属錯体カチオンの最も好ましい塩は、式I（式中、 $L^1$ のみ又は $L^2$ のみが存在し、MはFeであり、Xは上記した基から選択される）に含まれている。有機金属錯体カチオンは、混合物及び異性体混合物として使用できる。

本発明の好ましい組成物によれば、有機金属錯体カチオンの塩には、米国特許第5,089,536号に開示されているものなどがある。

本発明の組成物を調製するのに有用な有機金属錯体カチオンの好ましい塩としては、例えば以下のものがある：

ビス-( $\eta^6$ -ズレン)鉄(2+)ヘキサフルオロアンチモネート、  
 ビス-( $\eta^6$ -メシチレン)鉄(2+)トリフルオロメタンスルホネート、  
 ビス-( $\eta^6$ -メシチレン)鉄(2+)ヘキサフルオロアンチモネート、  
 ビス-( $\eta^6$ -ヘキサメチルベンゼン)鉄(2+)ヘキサフルオロアンチモネート、  
 ビス-( $\eta^6$ -ナフタリン)鉄(2+)ヘキサフルオロアンチモネート、  
 ( $\eta^6$ -ナフタリン)( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)鉄(1+)ヘキサフルオロアンチモネート、  
 ( $\eta^6$ -ピレン)( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)鉄(1+)ト

リフルオロメタンスルホネート、

ビス-( $\eta^5$ -メチルシクロペンタジエニル)鉄(1+)ヘキサフルオロアンチモネート

ビス-( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)鉄(1+)トリフルオロメタンスルホネート及び

ビス-( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)鉄(1+)ヘキサフルオロアンチモネート。

本発明の安定化添加剤は、5種の物質から選択できる。これらの物質の活性部

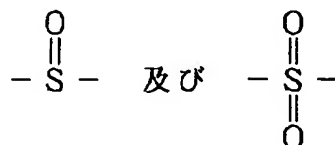


(例えば、結合部位により水素原子の置換により活性部に転化できる式I I I - V I I I 参照) は、ポリマーの一部分又は本発明の組成物におけるいずれの成分の一部分としても含まれることができる。

第1種は、式I I I



(式中、 $Z^1$ は

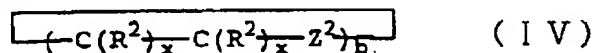


からなる群から選択される二価部分であり、各 $R^1$ は独立して $C_1 \sim C_{10}$ 置換及び非置換アルキル基並びに2～4個の環が縮合又未縮合していてもよい1～4個の置換又非置換芳香族環基であることができる基の部分であり、 $R^1$ 同士と一緒に環原子数5～7の複素環を形成できる)で表される化合物である。 $R^1$ 基に存在できる置換基の例としては、全てが好ましくは炭素数が30個未満であり、ヘテロ原子が10個以下(ヘテロ原子は炭素鎖を遮断して、例えばエーテル、チオ又はアミノ結合を形成できる)のものである。

第1種の安定剤は、ビス- $\eta^6$ -アレーン型有機金属塩とともに用

いて特に有用であり、総組成物の0.1～5.0重量%、好ましくは0.1～3.0重量%の範囲の量で存在できる。

第2種は、式I V

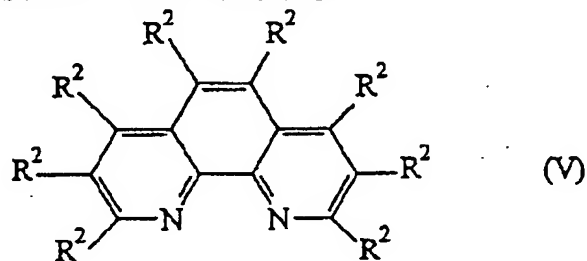


(式中、 $Z^2$ は二価基 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NH-$ であり；各 $R^2$ は独立して水素であるか、前記で定義した $R^1$ であるか、2つの $R^2$ と一緒に少なくとも一個の飽和または不飽和である環を形成でき、前記環が炭素数1～30のアルキル、アルケニル又はアルキニル基で置換されていても非置換であってもよく；これらの炭素原子はO、S及びNから選択される10個以下の個々の非カテネート化ヘテロ

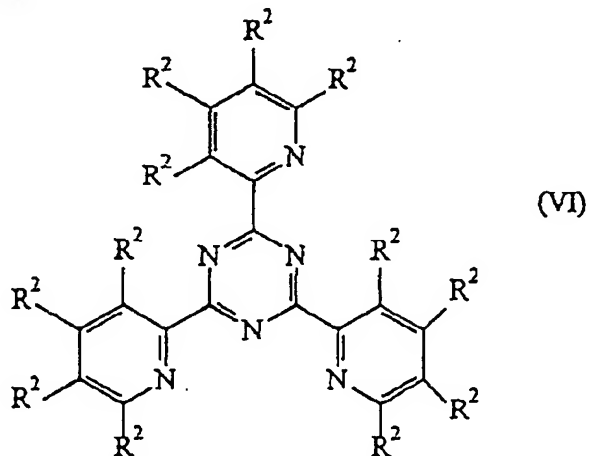
原子で中断されていてもよく；x は1 又は2 であり、そしてb は3 ～1 0 の整数である）で表される大環状化合物を含んでなる。

式I V には、一般的にクラウンエーテルとして知られている酸素を含有する大環状錯体が含まれる（De Jong, F. 等Adv. Org. Chem. 1980 年、17、279～433；Gokel, G. W. 等Aldrichimica Acta、1976 年、9、3～12.）。酸素の他に、これらの大環は、窒素又はイオウ原子のいずれの組み合わせを含有してもよい。二環及びそれ以上の環のクリプタンドも使用できる。本発明の好ましいクラウンエーテルは、15-クラウン-5（1, 4, 7, 10, 13-ペンタオキサシクロペンタデカン）である。

第3 種は、式V 及びVI により表される：

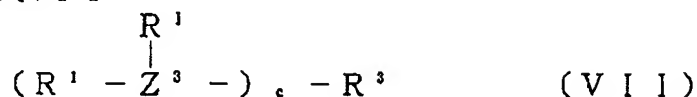


（式中、各R²は式I V において定義した通りである）。この種の安定剤としては、例えば非置換及び置換フェナントロリン化合物が挙げられ、最も一般的な置換基は、炭素数1 ～2 0 のアルキル基であり、好ましいフェナントロリンは1, 10-フェナントロリンであり；酸素はこの安定化には必要とせず；及びトリピリジルトリアジン類



( 式中、各 $R^2$ は式I Vで定義したのと同様である)、好ましくは2, 4, 6-トリピリジルトリアジンである。

第4種は、式VI I

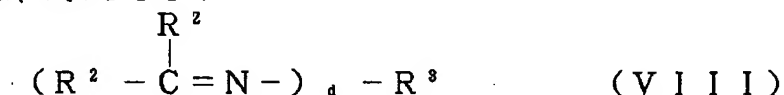


( 式中、 $Z^3$ は窒素、リン、ヒ素又はアンチモンであり； $c$ は1又は2であることができ； $R^1$ は式Iで定義したのと同様であり、そして $R^3$ は $R^1$ 又はアルキレン(炭素数3~10)及びフェニレン基から選択される二官能基( $c=2$ の時)である)で表される化合物である。

適当な安定化添加剤としては、例えばトリアルキル、トリシクロアルキル、トリ(アルキルシクロアルキル)、トリアリール及びト

リアルカリールアミン、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ホスファイト、ヒ素及びスチビンが挙げられるが、これらには限定されない。適当な第三アミンは、米国特許第4, 503, 211号に記載されており、とりわけジエチルーオートルイジンが適当である。第4種の好ましい安定剤には、トリアリールホスフィン、トリアリールスチビン並びに置換及び非置換ジアルキルアリール第三アミン等の化合物などがある。

第5種は、式VI I I :



( 式中、 $R^3$ 及び各 $R^2$ は前記で定義した通りであり； $d$ は1又は2である)により表すことができる。これらの安定剤は、シッフ塩基誘導体として知られている一般型の化合物から選択され、一般的にケトン又はアルデヒドと第一アミンとの縮合により製造される。これらは、米国特許第4, 909, 954号に記載の一般的な方法により調製でき、ここに記載の方法は、引用することにより本明細書の開示の一部とされる。好ましい化合物では、 $d$ は1であり、一つの $R^2$ は置換又は非置換フェニル基であり、他の $R^2$ は水素であり、 $R^3$ は置換又は非置換アルキル、フェニル若しくはアルコキシ基；又は $d$ が2の時、一つの $R^2$ がフェニル

基であり、他の $R^2$ が水素であり、そして $R^3$ は二価の橋掛けのアルキレン又はフェニレン基である。

開始剤系は、触媒的に有効な量で存在する。典型的には、開始剤系(二成分)は、総重合性組成物の0.01~20重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲で存在できる。第1種の安定化添加剤を使用する時、有機金属錯体塩の安定化添加剤に対するモル比は、一般的に1:5~1:30、好ましくは1:6~1:25の範囲で

ある。第2~5種の安定化添加剤の場合、有機金属錯体塩の安定化添加剤に対するモル比は、1:10~10:1、好ましくは1:5~5:1の範囲である。

本発明の組成物の硬化速度を増加することが望ましい時には、ペルオキシド基、ヒドロペルオキシド基(—OOH基)又は酸発生エステル等の硬化速度増強剤をさらに含めるのが有用なことがある。有用なペルオキシド及びヒドロペルオキシドについての記載が、「Encyclopedia of Chemical Technology」、17、1982年、1~90にある。ジ—tert—ブチルペルオキシド又はクメンヒドロペルオキシド等の数多くの有用なペルオキシドが市販されている。

酸発生エステル及びそれらの調製については、米国特許第3,907,706号に記載されている。

好ましいエステルは、シュウ酸と、t—ブタノール及び1,1—ジメチルプロパノール等の第三アルキルアルコールとの間のエステル化反応により調製できる。

典型的には、硬化速度増加剤は、総重合性組成物の0.01~20重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲で存在できる。

樹脂がエポキシを含有する時には、強化剤として一官能及び多官能アルコールをエポキシ硬化性組成物に添加することも好ましく、本発明の範囲内である。アルコール又はポリオールは、連鎖延長を促進し、硬化中のエポキシドの過架橋を防止する。

有用なポリオールの例が、米国特許第4,503,211号に開示されている

より高分子量のポリオールには、Union Carbide 社製 Carbowax ( 商標 ) ポリエチレンオキシド物質等の分子量が 200 ~ 20,000 の範囲であるポリエチレン及びポリプロピ

レンオキシドポリマー、Union Carbide 社製 TONE ( 商標 ) ポリオール物質等の分子量が 200 ~ 5,000 の範囲であるカプロラクトンポリオール、DuPont ( Wilmington, DE ) 社製 Terathane ( 商標 ) 物質等の分子量が 200 ~ 4,000 の範囲のポリテトラメチレンエーテルグリコール、Elf Atochem 社製 Polybd ( 商標 ) 等のヒドロキシ末端ポリブタジエン樹脂又は他の製造業者により供給される等価物質などがある。

アルコール官能成分は、物質混合物として存在でき、モノー及びポリーヒドロキシル含有物質を含むことができる。アルコールは、好ましくは組成物のエポキシ：ヒドロキシ比を約 1 : 0.1 ~ 1 : 1、より好ましくは約 1 : 0.2 ~ 1 : 0.8、最も好ましくは約 1 : 0.3 ~ 1 : 0.6 とするに十分な量で存在する。

式 I により表される有機金属錯体イオン性塩と第 1 種 ~ 第 5 種から選択される少なくとも一種の安定化添加剤とを含む適当な開始剤系は、一般的に熱及び／又は光の形態で十分なエネルギーを当てると、本発明の組成物の重合を触媒する組み合わせを含む。触媒活性のレベルは、有機金属塩におけるリガンド及び対イオンの選択並びに少なくとも一種の安定化添加剤の選択等の種々の因子に依存する。

重合温度及び開始剤系の使用量は、使用される特定の重合性組成物及び重合生成物の所望の用途により異なるであろう。

溶媒、好ましくは有機溶媒を使用してカチオン重合性モノマーへの開始剤系の溶解を促進してもよいし、処理助剤として使用してもよい。少量の溶媒に有機金属錯体塩を添加して濃厚溶液を調製して重合性組成物の調製を簡略化することが有利なことがある。有用な溶媒には、γ-ブチロラクトン等のラクトン、アセト

ン、メチルエ

チルケトン等のケトン；テトラメチレンスルホン、3-メチルスルホラン等のスルホン；プロピレンカルボネート等の環状カーボネート；並びに塩化メチレン、ニトロメタン、グリコールスルファイト及び1,2-ジメトキシエタン（グリム）等の他の溶媒がある。ある用途では、開始剤を、米国特許第4,677,137号に記載されているようなシリカ、アルミナ、クレー等の不活性支持体上に吸着させることが有利なことがある。

本発明の組成物を硬化させるのに適当な熱源には、誘導加熱コイル、オープン、熱板、熱ガン、レーザー等のI R 源、マイクロ波源などがある。

本発明の物品を提供するのに有用な適当な基材には、例えば、金属（例えば、アルミニウム、銅、カドミウム、亜鉛、ニッケル、鋼、鉄、銀）、ガラス、紙、木材、種々の熱可塑性若しくは熱硬化性フィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレート、可塑化ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレン）、布、セラムミック及び酢酸セルロース等のセルロース系樹脂などがある。

着色剤、砥粒、安定剤、光安定剤、酸化防止剤、流動剤、増粘剤、艶消剤、不活性フィラー、バインダー、発泡剤、殺カビ剤、殺菌剤、界面活性剤、可塑剤、ゴム強化剤及び当業者において公知の他の添加剤等のアジュバントを、任意に組成物に添加できる。また、アジュバントは、無機及び有機フィラー等の実質的に非反応性であってもよい。これらのアジュバントは、もし存在するならば、意図する目的に有効な量で添加される。

本発明の組成物は、成形品として、ホットメタル及び構造用接着剤を含む接着剤として、並びに接着剤用バインダーとして物品に耐磨耗性又は保護塗膜を提供するのに有用である。

一般的に、組成物の物性、即ち、硬度、剛さ、弾性率、伸び、強

度等は、エポキシ樹脂の選択並びにもしアルコール含有物質を使用するならば、エポキシのアルコールに対する比及びアルコールの性質により決まる。個々の用途に応じて、系のこれらの物性の各々は、個々の最適値を有するであろう。一般

的に、高エポキシ／アルコール比から得た硬化物質は、低エポキシ／アルコール比から得た硬化物質よりも剛さが高い。一般的に、エポキシ／アルコール組成物の場合、ポリオール鎖の鎖が短いほど、より長い鎖のポリオールを用いた時よりも硬化組成物の剛さが高い。また、組成物の剛さは、ポリオールの代わりにより短い鎖の単官能アルコールを使用することにより増加できる。硬化速度は、開始系、そのレベル及び特定の硬化性物質の選択により制御できる。エポキシ／アルコール混合物は、一般的に硬化速度はエポキシのみの組成物よりも早い。環状脂肪族エポキシは、硬化速度がグリシジルエーテルエポキシよりも速い。これらの2種のエポキシ混合物を使用して、硬化速度を所望のレベルに調製できる。

本発明の材料を用いて塗布研磨物品を作製するために、硬化性組成物に砥粒を添加しなければならない。一般的な方法は、紙、布、ポリエステル等の適当な基材を選択し、この基材に砥粒を含有する硬化性組成物からなるメークコートを塗布した後、エネルギー源を加えることにより硬化することである。次に、硬化してメークコートよりも硬度が高い物質となるサイズコートを、メークコート上に塗布し、硬化する。サイズコートは、砥粒を所定の位置に固定する役割を果たす。

構造用／半構造用接着剤を調製するために、硬化性組成物は、シリカフィラー、ガラスバブル及び強化剤等のさらなるアジュバントを含有できる。これらのアジュバントは、硬化組成物に靱性を付与し且つ硬化組成物の密度を減少する。一般的に、硬化エポキシの連

鎖延長を介して靱性を付与するには、より短い鎖のポリオールを使用する。ジオールの鎖が長すぎると、一般的に硬化組成物が柔らかくなりすぎて、構造／半構造用途に必要とする強度を有しない。ヒドロキシル官能価数が3を超えるポリオールを用いると、過架橋物質を生成し、得られる接着剤が脆性なものとなる。

本発明の材料を用いて磁気媒体を調製するためには、硬化性組成物に磁気粒子を添加しなければならない。磁気媒体は、適当な基材、一般的にはポリエステルのような高分子基材上に塗布される必要がある。一般的に、塗膜は極めて薄いので、十分なキャリア溶媒を添加して適当に薄く均一な塗膜が製造できるようにし

なければならない。塗膜は、迅速に硬化しなければならず、そのために高速開始剤系及び硬化性物質を選択しなければならない。また、硬化組成物は適度に高い弾性率を有しなければならないので、硬化性物質は適当に選択しなければならない。

本発明の物質から透明耐摩耗性塗膜を作製するための組成物の選択の2つの重要な基準は、硬化組成物の透明性と靱性である。一般的に、粒状アジュバントは硬化組成物の光沢度及び透明性を減少するので添加されないであろう。任意に、顔料を添加して着色フィルムを製造できる。

成形品を、当業者に公知の手段、例えば、反応射出成形、注型等により製造できる。

本発明の目的及び利点を以下の実施例によりさらに説明するが、これらの実施例が特許請求の範囲により定義される範囲である本発明を限定するものとして解釈されるべきではない。

#### 実施例

実施例において、全ての部、比及び%は、特記のない限りは重量

基準である。全ての使用物質は、特記がないか明らかでない限りは、公知又は市販のものである。全ての実施例は、特記のない限りは周囲雰囲気（通常の量の酸素及び水蒸気の存在下）で調製した。

一般的な試料調製方法は、以下の通りであった：所望量の安定化添加剤を、エポキシ又はビニルエーテル含有組成物と混合し；必要に応じて組成物を温めて成分が完全に混合するようにし；混合物を室温（23℃）に冷却してから使用した。硬化性混合物は、所望量のカチオン性有機金属触媒を秤量し、もし必要ならば、所望量の溶媒を添加して触媒を溶解した後、エポキシ又はビニルエーテル含有混合物を添加し、十分に混合した。

#### 試験法

##### 引張試験試料の作製

引張試験試料を、ASTM 628-87 IV型ダイを用いて厚さ0.91ミリメートル（mm）シリコーンゴム金型から金型を切断することにより作製した



。サンドイッチ構造は、まずアルミニウムパネル上に、通常のシリコン剥離層を剥離側を上にして塗布した0.025マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )ポリエステルシートを置くことにより作製した。シリコンゴム金型を、この層上に配置した。硬化すべき重合性組成物を金型に適用した。二枚目の剥離層塗布ポリエステルを剥離側を下にして金型上に配置し、ゴムローラーを使用して試料を平らにし、気泡を除去した。試料を、個々の実施例に示した種々の温度サイクルで硬化した。この方法を用いて、引張試験用再現可能試料を作製した。

#### 引張試験法

引張試験を、ASTM 628-87 Tensile Testing Methods 標準に記載の方法に準じて行った。試料を、歪速度5 mm/分で試験した。試験には、Instron Model

1122 引張試験機を用いた。極限引張強度はMPa で表した破断強度であり、伸びパーセントは伸びの目安としてクロスヘッド移動を用いた%で表し、破断エネルギーはNewton-メートル(N-m) で表した応力-歪曲線下面積であり、弾性率はMPa で表わした3 %伸び弾性率である。

#### オーバーラップ剪断試験

ミシガン州リボニアにあるNational Steel Corporation から入手した厚さ0.76 mm G60 熱浸漬超平滑亜鉛メッキ鋼シートを切断して、25.4 mm×76.2 mm試験クーポンとし、アセトンで脱気した。両方のクーポンを約22℃で30分間乾燥させた。接着剤組成物を第一クーポンの一端上に塗布した。間隔0.254 mmを、接着剤配合物にガラスマイクロビーズを存在させることにより維持した。他のクーポンを、クーポン同士が12.7 mmで重なり且つクーポンの未塗布末端が互いに反対方向に整列するように接着剤上に配置した。クーポンを互いにクランプし170℃で30分間硬化させた。作製した試料を、約22℃で少なくとも1時間冷却してから試験に附した。重ね剪断を、ASTM Test Method D1002-72 に準じて引張試験機を用いてクロスヘッド速度5 cm/分で測定した。重ね剪断強度を、メガパスカル(MPa) で表した。

### 示差走査熱量法 ( D S C )

示差走査熱量法を用いて、カチオン重合性モノマーの硬化に関連した反応の発熱を測定した。このエネルギーの測定単位は、ジュール/g ( J / g ) である。発熱曲線の発熱量プロフィール、即ちピーク温度、立ち上がり温度等により、材料を硬化するのに必要とする条件についての情報が得られた。発熱ピーク下の積分エネルギーは、硬化の程度に関係がある。安定な組成物の場合、より多くの

発熱エネルギーが経時的に残存し、組成物が早期に硬化しない。不安定な組成物の場合、発熱エネルギーが経時的により迅速に減少し、組成物が早期にある程度硬化する。

用語解説

## 実施例に使用した成分の説明

ERL (商標) - 4221	3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4-エポキシシクロヘキサンカル ボキシレート (ERL-4221はUn inon Carbide社から入手可 能)
Epon (商標) 828	ビスフェノールAのジグリシジルエーテ ル (EPON828はShell Che mical社から入手可能)
CHDM	1, 4-シクロヘキサジメタノール
Paraloid (商標) BTA	メチルメタクリレート/ブタジエン/ス チレン共重合体はRohm & Haa s Companyから入手可能
Reactive Diluent	Rhone-Poulencから入手可 能なエポキシ当量約135のネオペンチ ルグリコールのジグリシジルエーテル
WC68 (商標)	
GP71 (商標) シリカ	粒子サイズが20~30 $\mu$ mの範囲であ るHaribson Walker C orp. から入手可能な二酸化ケイ素
Cab-O-Sil (商標) TS720 (商標) シリカ	Cabot Corp. から入手可能な ヒュームドシリカ

B37/2000

(商標)

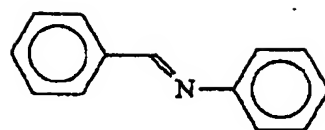
Minnesota Mining and Manufacturing Companyから入手可能なガラスバブル

触媒

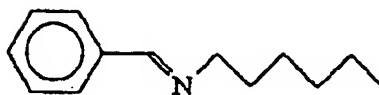
$Cp_2FeSbF_6$	ビスー ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) 鉄(+1) ヘキサフルオロアンチモネート
$(MeCp)_2FeSbF_6$	ビスー ( $\eta^5$ -メチルシクロペンタジエニル) - 鉄(+1) ヘキサフルオロアンチモネート
$(Me_3SiCp)_2FeSbF_6$	ビスー ( $\eta^5$ -トリメチルシリルシクロペンタジエニル) 鉄(+1) ヘキサフルオロアンチモネート
$(Ph_3SnCp)_2FeSbF_6$	ビスー ( $\eta^5$ -トリフェニル錫シクロペンタジエニル) 鉄(+1) ヘキサフルオロアンチモネート
$CpFeXylSbF_6$	( $\eta^6$ -キシレン) ( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) - 鉄(+1) ヘキサフルオロアンチモネート
Cp	シクロペンタジエニル
Me	メチル
Ph	フェニル
Me s	メシチレン

安定化添加剤 (SA)

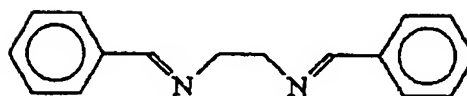
SA1



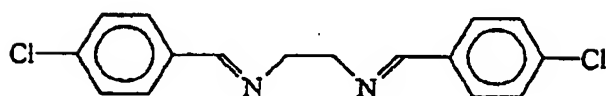
SA2



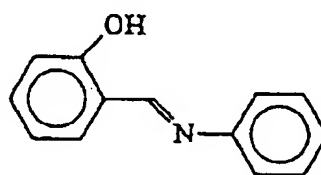
SA3



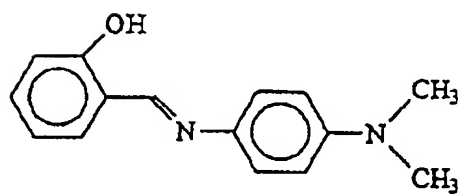
SA4



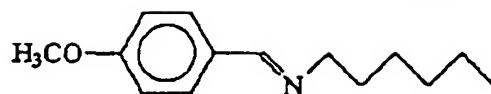
SA11



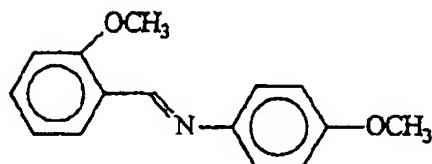
SA12



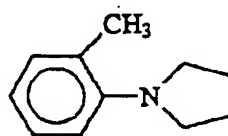
SA17



SA20



SA21



## 比較例C 1

非安定化エポキシ組成物に関するゲル時間を測定するために、 $\text{Cp}_2\text{FeSbF}_6$  0.01 g をアルミニウム皿に秤量し、 $\gamma$ -ブチロラクトン 0.025 g を添加して触媒を完全に溶解した。これに、ERL-4221 2.00 g を添加し、十分に混合した後、50℃の熱板上に配置し、そしてゲルを生じるまでの時間を記録した。ゲルが存在することは、不溶性物質の形成又は粘度の増加により示された。本実施例では、ゲルは、50℃で90秒後に形成した。

## 実施例1～6

シッフ塩基安定化添加剤とエポキシからなる原液を、まずシッフ

塩基 0.1 g と ERL-4221 1.0 g とを混合することにより調製した。混合物を 50℃ に加熱し、攪拌して添加剤をエポキシに完全溶解させた。これにより、添加剤をエポキシに溶解させた 1 % w/w 溶液が得られた。より低濃度の添加剤を、連続希釈により得た。比較例C 1 に記載の方法に準じてゲル時間を測定した。

標準的には、 $\text{Cp}_2\text{FeSbF}_6$  0.01 g をアルミニウムパンに秤量し、 $\gamma$ -ブチロラクトン 0.025 g を添加後、添加剤/エポキシ溶液 2.0 g を添加し

た。十分に混合後、組成物を、温度を順次高く設定した一連の熱板上に配置した。もし組成物が低温度でゲルを形成しなかったならば、次にゲルが形成するまでより高温の熱板に移動させた。ゲルを形成するための時間を記録した。

実施例1～6のデータ(以下の表1参照)から、シッフ塩基安定化添加剤を使用して開始剤/エポキシ組成物の重合温度を制御できることが明らかである。これらの添加剤を使用して、比較例C1と比較して組成物のゲル温度を増加できる。この安定化効果は、添加剤の性質と濃度により制御できる。重合温度を移動させる能力は、より低温で組成物の保存寿命を制御するが、まだより高温で迅速な硬化が得られる能力である。

表 1

## ゲル時間についての実験

実施例	添加剤	5 0 °C	1 0 0 °C	1 5 0 °C
1	1 . 0 % S A 1	6 0 0 n g	4 0 g	--
2	1 . 0 % S A 2	6 0 0 n g	7 2 0 n g	4 5 g
3	0 . 2 5 % S A 3	6 0 0 n g	6 0 0 n g	3 0 g
4	0 . 1 2 5 % S A 3	6 0 0 n g	3 0 g	--
5	0 . 2 5 % S A 4	6 0 0 n g	1 8 0 g	--
6	0 . 1 2 5 % S A 4	6 0 0 n g	3 0 g	--

ゲル時間は、秒で表されている。

n g は、規定時間後にゲルが形成しなかったことを意味する。

g は、規定時間後にゲルが形成したことを意味する。

-- は、組み合わせに関して試験を実施しなかったことを意味する。

## 比較例C 2

非安定化エポキシ組成物に関するゲル時間を測定するために、 $Cp_2FeSbF_6$  0 . 0 1 g をアルミニウム皿に秤量し、 $\gamma$ -ブチロラクトン 0 . 0 2 5 g を添加後、E p o n 8 2 8 2 . 0 0 g を添加し、十分に混合後、1 0 0 °C の熱板上に配置し、ゲルを生じるまでの時間を記録した。ゲルの存在は、不溶性物質の存在により

示された。ゲルは、1 0 0 °C、1 5 分間後に形成した。



## 実施例7

シッフ塩基安定化添加剤とエポキシからなる原液を、まずシッフ塩基0.1gとEpon 828 10gとを混合することにより調製した。混合物を100℃に加熱し、攪拌して添加剤をエポキシに完全溶解させた。次に、溶液を、室温に冷却した。これにより、添加剤をエポキシに溶解させた1%w/w溶液が得られた。より低濃度の添加剤を、連続希釈により得た。実施例1～6に記載の方法に準じてゲル時間を測定した。結果を、表2に示す。

実施例7のデータから、シッフ塩基安定化添加剤を使用して開始剤/エポキシ組成物の重合温度を制御できることが明らかである。この添加剤を使用して、比較例C2と比較して組成物のゲル温度を増加できる。

表 2

## ゲル時間についての実験、分

実施例	添加剤	100℃	150℃
7	0.5%SA1	45ng	2g

ngは、ゲルが形成しなかったことを意味し、gは、ゲルが形成したことを意味する。

## 比較例C3～C6

触媒濃度に及ぼすゲル時間の影響を試験するために、一連の触媒/エポキシ/ポリオール組成物を調製し、比較例C2に記載の方法に準じて評価した。エポキシ官能価のヒドロキシル官能価に対する比は、1/0.4として選択した。配合してこの比を得るための物質の量は、エポキシ、Epon 828に関してはエポキシ当量188を用い、ポリオール、1,4-ブタンジオールに関してはヒドロキシル当量45.06を用いることにより求めた。これらの評価の結果を、表3に示す。

比較例C2における結果と比較して、ポリオールを添加した場合のゲル時間は、ポリオールがない場合よりも一般的に短い。これにより、これらの組成物が安定化するのがより困難となっている。

表 3

触媒濃度がゲル時間（分）に及ぼす影響

比較例	触媒濃度	1 0 0 °C	1 5 0 °C
C 3	2 . 0 %	1 . 5 g	--
C 4	1 . 0 %	5 g	--
C 5	0 . 5 %	7 g	--
C 6	0 . 2 5 %	2 0 g	--

g は、規定時間後ゲルが形成したことを意味する。

## 実施例8 ～11

触媒濃度がゲル時間に及ぼす影響を評価するために、一連の触媒／添加剤／エポキシ／ポリオール組成物を同じ触媒／エポキシ／ポリオール物質を用いて調製し、比較例C3～C6に記載の方法に準じて評価した。添加剤SA11を、一定レベル0.5%（w/w）に保持した。これらの評価の結果を、表4に示す。

これらの実験から、触媒濃度と添加剤との組み合わせを使用して、触媒／添加剤／エポキシ／ポリオール組成物に関するゲル時間と温度を制御できることが分かる。比較例C3～C6に対して実施例8～11についてのゲルが生じるまでの時間及び温度が増加することから、ここに開示されている安定化添加剤のエポキシ／ポリオール組成物の硬化を制御するのに効果があることを示している。低温で組成物のゲル形成を抑制しながら、安定化添加剤によりわずかに高温でまだ迅速に硬化できた。

表 4

## 触媒濃度がゲル時間に及ぼす影響

実施例	触媒濃度	1 0 0 ℃	1 5 0 ℃
8	2 %	4 0 g	—
9	1 %	4 5 n g	1 . 5 g
1 0	0 . 5 %	4 5 n g	2 g
1 1	0 . 2 5 %	4 5 n g	4 g

ゲル時間は、分で表されている。

n g は、規定時間後にゲルが形成しなかったことを意味する。

g は、規定時間後にゲルが形成したことを意味する。

— は、試験を実施しなかったことを意味する。

## 実施例12～15及び比較例C7～9

異なる触媒を用いた一連の硬化性組成物を調製して、エポキシ／ポリオール組成物における安定化添加剤の効果を評価した。エポキシ／ポリオール組成物は比較例C3～C6に使用したのと同じであり、安定化組成物では、SA3を安定化添加剤として表5に記載の量で使用した。硬化性組成物は、選択された触媒0.01gを皿に入れ、プロピレンカーボネート0.025gを添加して触媒を溶解後、安定化添加剤を添加するか添加することなく、エポキシ／ポリオール組成物2.0gを添加することにより調製した。ゲル時間を、比較例C1に記載のようにして測定した。

表5に示すデータから、安定化添加剤／触媒の組み合わせを変化させて広範囲のゲル時間及び温度を得ることができていることが分かる。また、データは、一種の添加剤で広範囲の触媒について効果的であることが分かる。

表 5

## 触媒がゲル時間（分）に及ぼす影響

実施例	触媒	添加剤	1 0 0 °C	1 5 0 °C	1 8 0 °C
比較例					
C 7	# 1	添加せず	1 3 g	—	—
1 2	# 1	0 . 1 2 5 %	4 5 n g	9 g	—
S A 3					
比較例					
C 8	# 2	添加せず	4 5 n g	2 g	—
1 3	# 2	0 . 1 2 5 %	4 5 n g	1 8 g	—
S A 3					
比較例					
C 9	# 3	添加せず	1 8 g	—	—
1 4	# 3	0 . 1 2 5 %	4 5 n g	3 0 n g	3 0 n g
S A 3					
1 5	# 3	0 . 0 6 2 5 %	4 5 n g	7 g	—
S A 3					

n g は、規定時間後にゲルが形成しなかったことを意味する。

g は、規定時間後にゲルが形成したことを意味する。

— は、その組み合わせに関して試験を実施しなかったことを意味する。

触媒：# 1  $Cp_2FeSbF_6$ 、# 2  $(MeCp)_2FeSbF_6$ 、# 3  $(Ph_3SnCp)_2FeSbF_6$ 。

## 実施例16～18及び比較例C10

硬化性組成物の粘度を使用して、有効可使時間を測定できる。妥当な硬化時間をまだ有しながら設定時間（典型的には、時間又は日）にわたって安定な粘度を維持することにより、組成物がより有効

になる。容易に得られる温度での硬化時間を、前記実施例に示した。本実施例では、粘度を使用して、本発明の触媒／添加剤の組み合わせを利用した時に硬化性

組成物の有効可使時間が増加することを明らかにする。

粘度測定は、室温22～23℃でBrookfield Model DV-1粘度計を用いて行った。試料を100mlプラスチックビーカーに入れ、測定した。粘度測定値を、規定時間にわたって記録した。

これらの実施例では、粘度測定を使用して、本発明の触媒／添加剤の組み合わせを利用した時に硬化性エポキシ組成物の有効可使時間が増加することを示す。

実施例16では、添加剤0.125%を添加したエポキシ混合物を、添加剤SA17 0.24gとEpon 828 200gとを一緒に添加することにより調製した。実施例17では、添加剤0.5%を添加したエポキシ混合物を、添加剤SA1 1.0gとEpon 828 200gとを一緒に添加することにより調製した。実施例18では、添加剤0.125%を添加したエポキシ混合物を、添加剤SA12 0.240gとEpon 828 200gとを一緒に添加することにより調製した。これらの組成物を加熱し、十分に混合し、室温に冷却してから使用した。

硬化性組成物は、 $Cp_2FeSbF_6$  0.75gと、 $\gamma$ -ブチロラクトン1.0gと、前記添加剤／エポキシ混合物の各々150gとから調製した。

比較例C10では、硬化性組成物を、 $Cp_2FeSbF_6$  0.75gと、 $\gamma$ -ブチロラクトン1.0gと、Epon 828 150gとから調製した。

表6におけるデータから、安定化添加剤なしで、硬化性組成物の

粘度は、最初の8時間で約10倍増加し、24時間で約300～400倍増加した。安定化添加剤を添加した場合、粘度は、総測定時間にわたってほとんど変化しなかった。

表 6

## 経時的粘度測定値

時間、 h r	実施例 1 6 *	実施例 1 7 *	実施例 1 8 *	比較例 C 1 0 *
0	1 9 0 0 0	1 5 8 0 0	1 7 0 0 0	1 7 8 0 0
1	1 7 0 0 0	1 6 2 0 0	1 7 2 0 0	1 8 2 0 0
2	1 7 0 0 0	1 6 4 0 0	1 7 2 0 0	2 1 6 0 0
3	1 7 0 0 0	1 6 6 0 0	1 7 4 0 0	2 8 2 0 0
4	1 5 8 0 0	1 5 8 0 0	1 7 4 0 0	4 9 0 0 0
5	1 6 0 0 0	1 5 4 0 0	1 6 6 0 0	7 7 2 0 0
6	1 5 6 0 0	1 5 4 0 0	1 6 2 0 0	1 1 9 8 0 0
7	1 5 4 0 0	1 5 2 0 0	1 5 6 0 0	1 8 0 4 0 0
2 4	1 7 0 0 0	1 7 6 0 0	1 6 6 0 0	4 1 3 6 0 0 0
4 8	1 8 0 0 0	2 1 2 0 0	1 8 8 0 0	高硬度に硬化
1 2 6	1 7 0 0 0	2 5 4 0 0	1 9 2 0 0	高硬度に硬化

\* 粘度：単位センチボイズ

実施例1 9 ～2 2 及び比較例C 1 1

D S C 試験を、未安定化及び安定化触媒／エポキシ／ポリオール組成物について行い、安定化添加剤レベルの変化による影響を試験した。E R L - 4 2 2 1 4 0 g と1, 2 - プロパンジオール1 0 g とから原液を調製し、十分に加熱混合し、冷却してから、試験を行った。安定化添加剤／エポキシ／ポリオールの原液は、添加剤S A 2 1 0 . 3 2 g とE R L - 4 2 2 1 / ポリオール1 0 g とを混合して4 % S A 2 1 / E R L - 4 2 2 1 / ポリオール、( w / w )

混合物を生成した。連続希釈して、2 %、1 %及び0 . 5 % S A 2 1 / E R L - 4 2 2 1 / ポリオール、( w / w ) の混合物を調製した。各実施例において、試験溶液を、( Me<sub>3</sub>Si Cp )<sub>2</sub>Fe Sb F<sub>6</sub> 0 . 0 1 g と適当な添加剤／エポキシ／ポリオール原液2 . 5 g とを混合することにより調製した。

比較例C 1 1 では、硬化性組成物を、( Me<sub>3</sub>Si Cp )<sub>2</sub>Fe Sb F<sub>6</sub> 0 . 0 1 g とE R L - 4 2 2 1 2 . 5 g とを混合することにより調製した。

各組成物を十分に混合した後、D S C 試料を、密封液体試料パンで調製した(試料サイズ8 ~ 1 3 m g )。発熱下面積とピーク 温度を、各実験ごとに記録した。これらの試験の結果を、表7 に示す。

表7 のデータから、適当な安定化添加剤を使用した時に触媒/エポキシ/アルコール組成物がいかに著しく 安定化されるかが分かる。安定化添加剤なしの比較例C 1 1 では6 日間で硬化エネルギーの9 0 %が失われたのに対して、全ての実施例では、活性の9 0 - 1 0 0 %が保持された。また、実施例から、安定性は安定化添加剤の濃度により 調整できることが明らかである。

表 7

D S C 測定				
エネルギー ( J / g ) / ピーク 温度 ( ° C )				
実施例	1 日 目	6 日 目	1 5 日 目	2 2 日 目
比較例	426/87	45/98	27/97	17/100
C 1 1				
1 9	487/168	482/165	481/164	473/164
2 0	507/161	484/160	500/157	464/158
2 1	496/147	503/154	457/153	419/153
2 2	491/138	469/139	448/139	201/142

実施例2 3 及び2 4 並びに比較例C 1 2

熱安定性を維持する他に、硬化組成物の物性が安定化添加剤の使用により 悪影響を及ぼされないことが重要であった。上記実施例では、安定化添加剤を触媒/硬化性物質混合物と組み合わせた時に制御可能な熱安定性を有する組成物が得られることが明らかとなった。一連の本実施例では、最終硬化組成物の物性は、安定化添加剤の使用によつては実質的に変更されないことを明らかにする。

比較例C 1 2 に於いて、C p <sub>2</sub> F e S b F <sub>6</sub> O . 5 g をγ-ブチロラクトン0 . 5 g に溶解後、E p o n 8 2 8 5 0 g を添加し十分に混合した後、短時間で4 0 ° C に加熱して試料から気泡を除去した。実施例2 3 及び2 4 では、まず、S A 1 及びS A 2 0 のE p o n 8 2 8 1 % 溶液を調製した。この調製では、成分と一緒に混合し、それらを4 0 ° C に加熱し、十分に混合し、混合物を冷却してから

次に進行した。硬化性組成物は、 $Cp_2FeSbF_6$  0.5 g を  $\gamma$ -ブチロラクトン 0.5 g に溶解後、1 % 安定化添加剤 / Epon 828 混合物 50 g を添加し、十分に混合し、短時間で 40 °C に加熱して試料から気泡を除去した。

引張試験試料を、試験のところで記載したようにして調製し、硬化サイクルは、100 °C で 15 分間、110 °C で 15 分間、130 °C で 15 分間及び 140 °C で 30 分間であった。引張試験を、試験のところで説明したようにして実施した。引張試験の結果を、表 8 に示す。表 8 に記載のデータから明らかなように、安定化添加剤の存在は、硬化組成物の物性にほとんど影響しなかった。これらの安定化添加剤が存在する他の実施例では組成物の可使用時間が増加し、これらの実施例から、物性が低下していないことが明らかとなった。

表 8

## 引張試験

実施例	引張強度、 M P a	破断伸び、 %	エネルギー N - m	弾性率 M P a
比較例 C 1 2	7 5 . 3	9 . 5	0 . 6 9	1 1 4 9
2 3	7 3 . 1	8 . 5	0 . 6 7	1 1 9 4
2 4	7 1 . 1	8 . 1	0 . 5 4	1 1 7 5

## 比較例 C 1 3

(メシチレン) $_2Fe(SbF_6)_2$  (0.01 g) をアルミニウム皿に添加し、 $\gamma$ -ブチロラクトン 0.03 g を添加して触媒を完全に溶解した。Epon 828 1 g を添加し、十分に混合した。いくつかの D S C 試料パンを調製し、気密シールし、室温で保存した。混合物の保存寿命分析を、調製したその日 (0 週) 及びそれ以降に D S C により実施した。表 9 のデータから、使用した組成物の保存寿命が悪く、最大硬化エネルギーの 26 % しか保持されていないことが分かる。このことは、モノマーの 74 % が重合したことを意味している。



表 9

## 経時的重合発熱プロフィール

反応時間 (週)	発熱エネルギー (ジュール/g)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$T_{end}$ (°C)
0	518	45	98	167
1	278	55	103	120
2	184	> 50 *	106	122
3	167	> 50 *	109	129
4	175	> 50 *	111	124
6	137	> 60 **	111	123

$T_{onset}$  = 初期発熱点 ;  $T_{max}$  = 最大発熱温度 ;  $T_{end}$  = 物質の 90 % が硬化した点。\* = 35 ~ 50 °C 間の吸熱転移。\*\* = 40 ~ 60 °C 間の吸熱転移。

## 実施例 25

(メシチレン)<sub>2</sub>Fe(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(0.01g) をアルミニウム皿に添加し、3-メチルスルホラン 0.04g を添加して触媒を完全に溶解した。Epon 828 (1g) を添加し、十分に混合した。いくつかの DSC 試料パンを調製し、実施例 C13 と同様に分析した。表 10 のデータから明らかなように、3-メチルスルホランを溶媒として使用した時に、配合物は、立ち上がり温度が高くなることにより示されるように、可使時間が増加し；さらに、実施例 C13 において観察されるよりも発熱エネルギーの減少が遅くなることにより示されるように、保存寿命が向上した。

表 1 0

## 経時的重合発熱プロフィール

反応時間 (週)	発熱エネルギー (ジュール/g)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>end</sub> (°C)
0	5 0 3	7 5	1 1 8	1 7 5
1	4 2 5	7 5	1 0 9	1 5 3
2	3 1 8	6 5	1 1 1	1 5 5
3	2 7 1	7 0	1 1 4	1 2 6
4	2 4 2	7 0	1 1 6	1 2 2
6	2 0 6	7 5	1 1 8	1 2 2

## 実施例2 6

(メシチレン)<sub>2</sub>Fe(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(0.01g)をアルミニウム皿に添加し、3-メチルスルホラン0.04gを添加して触媒を完全に溶解した。Epon 828(2g)を添加し、十分に混合した。いくつかのDSC試料パンを調製し、実施例C13と同様に分析した。表11のデータから明らかなように、6週間後、最大硬化エネルギーの49%が保持された。

表 1 1

## 経時的重合発熱プロフィール

反応時間 (週)	発熱エネルギー (ジュール/g)	T <sub>max</sub> (°C)
0	4 8 0	1 1 3
1	5 2 4	1 1 1
2	4 7 9	1 0 8
3	4 3 7	1 1 0
4	3 9 5	1 1 5
5	3 6 1	1 1 4
6	2 5 8	1 1 6

## 比較例C14

(メシチレン)<sub>2</sub>Fe(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(0.01g)の微粉末を、Epon 828/1,6-ヘキサンジオール/CHDM(78:11:11w/w)混合物1gに分散した。いくつかのDSC試料パンを調製し、実施例C13と同様にして分析した。結果を、表12に示す。

表 1 2

## 経時的重合発熱プロフィール

反応時間 (週)	発熱エネルギー (ジュール/g)	T <sub>max</sub> (°C)
0	4 2 9	1 1 8
1	4 2 5	1 1 4
2	4 2 1	1 1 3
3	3 9 4	1 1 4
4	2 1 0	1 1 0
5	1 6 5	1 1 0
6	1 5 4	1 0 8

## 実施例27

(メシチレン)<sub>2</sub>Fe(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(0.01g)をアルミニウム皿に添加し、3-メチルスルホラン0.04gを添加して触媒を完全に溶解した。Epon 828(2g)/1,6-ヘキサンジオール/CHDM(78:11:11w/w)混合物を添加し、十分に混合した。いくつかのDSC試料パンを調製し、実施例C13と同様に分析した。表13のデータから明らかなように、6週間の終わりに、本組成物は、最大硬化エネルギーの28%を保持していた。

表 1 3

## 経時的重合発熱プロフィール

反応時間 (週)	発熱エネルギー (ジュール/g)	T <sub>max</sub> (°C)
0	4 2 6	1 1 5
1	4 2 9	1 1 2
2	4 1 4	1 1 3
3	3 7 2	1 1 2
4	2 2 8	1 1 5
5	1 4 8	1 1 2
6	1 2 2	1 1 6

## 実施例28及び29

(メシチレン)<sub>2</sub>Fe(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(0.01g)をアルミニウム皿に添加し、3-メチルスルホラン0.04gを添加して触媒を完全に溶解した。適当なEpon 828/15-クラウン-5原液を添加し、十分に混合した。いくつかのDSC試料パンを調製し、実施例C13と同様に分析した。表11と比較した時、表14のデータは、15-クラウン-5を組成物に添加すると、6週間にわたってほぼ完全に安定化し、最大硬化エネルギーの95%が保持されていることが分かる。

15-クラウン-5をEpon 828に添加した原液を、2成分を組み合わせ、実施例28では比100:0.29w/w、実施例29では比100:0.14w/wで十分に混合することにより調製した。

表 1 4

## 経時的重合発熱プロフィール

反応時間 (週)	発熱エネルギー (ジュール/g)		T <sub>max</sub> (°C)	
	実施例28	実施例29	実施例28	実施例29
0	4 6 7	4 6 2	1 5 2	1 4 7
1	4 7 1	4 2 9	1 4 8	1 4 3
2	4 9 7	4 5 3	1 4 7	1 3 2
3	5 0 0	4 8 5	1 3 5	1 2 4
4	4 8 9	4 8 5	1 3 8	1 2 0
5	4 7 5	4 6 9	1 3 3	1 1 7
6	4 7 6	4 6 7	1 3 8	1 2 3

## 実施例30

エポキシアルコール混合物の保存寿命に対する15-クラウン-5の影響を調べるために、さらなる評価を行った。エポキシド/アルコール/添加剤の原液を、15-クラウン-5 0.14gをEpon 828/1,6-ヘキサジオール/CHDM(78:11:11w/w)混合物100gに添加することにより調製した。

(メシチレン)<sub>2</sub>Fe(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(0.01g)をアルミニウム皿に添加した。3-メチルスルホラン(0.04g)を添加して触媒を完全に溶解した後、原液2gを添加し、十分に混合した。いくつかのDSC試料パンを調製し、実施例C13と同様に分析した。表13(実施例27)と比較した時、表15のデータは、組成物の室温硬化に対する15-クラウン-5の添加による安定化効果を示しており；本実施例の配合では、6週間後で最大硬化エネルギーの46%が保持されているのに対して、15-クラウン-5を添加しない類似の配合物では28%のみが保持された。

表 1 5

経時的重合発熱エネルギー		
反応時間 (週)	発熱エネルギー (ジュール/g)	T <sub>max</sub> (°C)
0	4 2 9	1 2 6
1	4 0 9	1 2 2
2	4 1 9	1 2 1
3	3 9 4	1 1 9
4	3 8 7	1 1 6
5	3 4 4	1 1 6
6	2 8 2	1 1 4

## 実施例3 1

エポキシ樹脂の保存寿命に対する2, 2'-ビピリジルの影響を調べるために、試験を行った。エポキシド/添加剤の原液を、微分散ビピリジル0.10gをEpon 828 100gに添加することにより調製した。この混合物を、激しく震盪しながら約20分間80℃に加熱して、添加剤をエポキシドに確実に完全に溶解させた。

(メシチレン)<sub>2</sub>Fe(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(0.01g)をアルミニウム皿に添加し、3-メチルスルホラン0.04gを添加して触媒を完全に溶解した。原液2gを添加し、十分に混合した。いくつかのDSC試料パンを調製し、実施例C13と同様に分析した。表16のデータは、室温で6週間保持した後、最大発熱エネルギーの59%が保持され、より長期の老化では、ほとんどの変化が観察されなかった。

表 1 6

## 経時的重合発熱プロフィール

反応時間 (週)	発熱エネルギー (ジュール/g)	T <sub>max</sub> (°C)
0	4 5 2	1 1 6
1	4 9 5	1 1 6
2	4 6 8	1 1 5
3	4 9 3	1 1 2
5	4 2 4	1 1 5
6	2 9 0	1 1 3
1 3	3 1 2	1 2 2

## 実施例3 2 及び3 3

エポキシ樹脂の保存寿命に対する1, 10-フェナントロリンの影響を調べるために、試験を行った。エポキシド/添加剤の原液を、適当量(実施例3 3については0.12g; 実施例3 4については0.06g)の微分散1, 10-フェナントロリンをEpon 828 100gに添加することにより調製した。この混合物を、激しく震盪しながら約20分間80℃に加熱して、添加剤をエポキシドに確実に完全に溶解させた。

(メシチレン)<sub>2</sub>Fe(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(0.01g)をアルミニウム皿に添加し、3-メチルスルホラン0.04gを添加して触媒を完全に溶解した。原液2gを添加し、十分に混合した。いくつかのDSC試料パンを調製し、実施例C 1 3と同様に分析した。表1 1におけるデータと比較した時、表1 7のデータは、組成物の室温硬化に対する1, 10-フェナントロリンの添加による安定化効果を示している。実施例3 2に関する表1 7のデータから、本配合では、室温で6週間後に最大硬化エネルギーの95%が保持されてい

るのに対して、第1種安定化添加剤のみが存在する場合(実施例2 6)、最大硬化エネルギーの49%が保持されていることが分かる。さらに、表1 6に記載のデータと比較して、1, 10-フェナントロリンを含有する配合物は、実施例3

1 に示したような2 , 2' -ビピリジル含有配合物よりも保存寿命が長いことが明らかである。

表 1 7

経時的重合発熱プロフィール				
反応時間 (週)	発熱エネルギー (ジュール/g)		T <sub>max</sub> (°C)	
	実施例32	実施例33	実施例32	実施例33
0	5 0 1	5 0 0	1 1 6	1 1 5
1	4 9 5	4 9 9	1 1 8	1 1 5
2	4 5 4	4 9 9	1 1 8	1 1 5
3	5 0 6	5 1 2	1 1 6	1 1 3
4	4 8 6	4 8 8	1 1 6	1 1 5
5	5 0 4	4 8 7	1 1 5	1 1 3
6	4 8 1	4 2 7	1 1 5	1 1 4

#### 実施例3 4

エポキシ樹脂の保存寿命に及ぼすトリフェニルホスフィンの影響を調べるために、評価を実施した。エポキシド/添加剤の原液を、微分散トリフェニルホスフィン0.34gをEpon 828 100gに添加することにより調製した。この混合物を、激しく攪拌しながら約20分間80℃に加熱して添加剤をエポキシドに確実に完全に溶解させた。

(メシチレン)<sub>2</sub>Fe(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(0.01g)をアルミニウム皿に添加し、3-メチルスルホラン0.04gを添加して触媒

を完全に溶解した。原液2gを添加し、十分に混合した。いくつかのDSC試料パンを調製し、実施例C13と同様に分析した。表11におけるデータと比較した時、表18のデータは、組成物の室温硬化に対するトリフェニルホスフィンの添加による安定化効果を示している。



表 1 8

## 経時的重合発熱プロフィール

反応時間 (週)	発熱エネルギー (ジュール/g)	T <sub>max</sub> (℃)
0	3 9 6	1 2 7
1	4 7 7	1 2 1
2	4 4 5	1 1 6
3	4 7 4	1 2 0
4	4 8 9	1 1 8
6	4 6 9	1 1 3
7	4 8 8	1 1 9
9	4 0 8	1 2 4

## 接着剤プレミックスの調製

エポキシ系組成物を、Epon 828 59.40部と、WC68(商標)5.87部と、パラロイド BTA I I I N2 共重合体8.88部とを混ぜることにより調製した。混合物を、約115℃で2時間高剪断ミキサーで攪拌した後、室温に冷却した。この冷却混合物に、GP-71 20.59部と、B37/2000 1.38部と、TS-720 2.58部と、0.254mm(0.01インチ)ガラスビーズ(Cataphote, Inc., Jackson, MS)1.30部とを添加して、組成物100部を得た。高剪断混合を室温(23℃)で30分間継続した後、室温で真

空脱気した。この混合物で、実施例C15~C16及び実施例35~40に使用した接着剤プレミックスを構成した。

## 比較例C15及び実施例35~39

接着剤配合物の初期オーバーラップ剪断強度を測定し且つ経時的強度を監視するために、評価を実施した。表19に、組成物の配合を示す。接着剤組成物を、カチオン有機金属塩といずれかの追加の添加剤を溶媒に溶解後プレミックスと二官能アルコールを添加することにより調製した。混合物を、均一混合物が得られ

るまで攪拌した。オーバーラップ剪断データを、以下の表20に示す。

表 1 9

成分	接着剤配合 重量部					
	実施 例35	実施 例C15	実施 例36	実施 例37	実施 例38	実施 例39
接着剤 プレミックス	50.8	50.8	50.8	50.8	50.8	50.8
1,6- ヘキサ ジオール	3.6	3.6	3.6	3.6	3.0	3.0
CHDM	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
$(\text{Mes})_2\text{Fe}$ $(\text{SbF}_6)_2$	0.3	--	0.3	0.3	--	--
$\text{Cp}_2\text{Fe}$ $(\text{SbF}_6)$	--	0.3	--	--	0.3	0.3
1,10- フェナン トロリン	--	--	0.07	--	--	--
15-クラウン -5	--	--	--	0.17	--	--
SA1	--	--	--	--	0.3	--
SA3	--	--	--	--	--	0.08
3-メチル- スルホラン	0.5	--	0.5	0.5	--	--
プロピレン カーボネート	--	0.5	--	--	0.5	0.5

表 2 0

経時的オーバーラップ剪断強度 (MPa)					
実施例	初期	1 週	3 週	4 週	6週
3 5	10.33	10.55	**	*	*
3 6	11.75	14.87	11.62	***	14.24
3 7	16.10	16.67	13.83	16.58	15.36
C 1 5	13.51	*	*	*	*
3 8	16.21	15.05	*	*	*
3 9	13.90	13.00	**	*	*

\* = 試料が硬化した；

\*\* = 試料の粘度が高すぎて良好な接着ができなかった；

\*\*\* = 試料は硬くはないが、データは採取していない。

#### 比較例C 1 6 及び実施例4 0

$Cp_2Fe(SbF_6)$  を含有する配合物に対する15-クラウン-5の安定効果を試験するために、検討を行った。表2 1 に、実施例C 1 6 及び4 0 の組成物配合を示す。実施例C 1 6 及び4 0 の初期DSC分析では、発熱エネルギーが、それぞれ297J/g及び290J/gであった。一週間後、実施例4 0 では、部分硬化により粘度が増加し；DSC分析では、発熱エネルギー187J/gが得られた。比較例C 1 6 からの配合が硬く、したがって $Cp_2Fe(SbF_6)$  含有配合物に対する15-クラウン-5の安定効果が確認された。

表 2 1

#### 接着剤配合

成分	比較例C 1 6	実施例4 0
接着剤プレミックス	50.8	50.8
1, 6-ヘキサンジオール	3.6	3.6
CHDM	3.6	3.6
$Cp_2Fe(SbF_6)$	0.3	0.3
15-クラウン-5	—	0.2

## 比較例C17～C24

本発明で開示される有機金属塩が通常のルイス酸触媒とはどのように異なる性能を示すかを示すために、評価を実施した。米国特許第4,503,211号は、 $\text{SbF}_5 \cdot \text{ジエチレングリコール (DEG)}$  が、約3重量%で添加した時にエポキシ重合触媒として効果的であることを教示している。したがって、 $\text{SbF}_5 \cdot \text{DEG}$ をこの量でエポキシ樹脂及びエポキシ/添加剤混合物に添加して上記実施例と同様にして硬化時間を測定した。

## 比較例C17

アルミニウム皿において、 $\text{SbF}_5 \cdot \text{DEG}$  0.06gをEpon 828 2.01gに添加し、十分に混合した。実施例C2及び実施例7と同様に行った100℃での計画的ゲル時間試験では、驚くべき結果が得られ、この配合ゲル粒子が直ちに形成し且つ室温での混合の1.5分以内に迅速に発熱が生じた。実施例C2から分かるように、 $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{SbF}_6)$ を含有する類似の配合物では、100℃で硬化するのに15分間かかった。さらに、表11のデータから、 $(\text{メシチレン})_2\text{Fe}(\text{SbF}_6)_2$ を含有する類似の配合物は、緩速硬化が開始する少なくとも2週間前は室温で安定であった。

## 比較例C18

アルミニウム皿において、 $\text{SbF}_5 \cdot \text{DEG}$  0.06gをEpon 828 / 1,6-ヘキサンジオール/CHDM(78:11:11w/w)混合物2.01gに添加し、十分に混合した。混合によりゲル粒子が形成し、室温での混合2.5分以内に迅速に発熱した。表13のデータから、 $(\text{メシチレン})_2\text{Fe}(\text{SbF}_6)_2$ を含有する類似の配合物は、緩速硬化が開始する少なくとも2週間前は室温で安定であった。

## 比較例C19

シッフ塩基添加剤とエポキシからなる原液を、シッフ塩基添加剤SA1 0.05gとEpon 828 20gとを混合することにより調製した。混合物を、60℃に5分間加熱し、攪拌して、添加剤をエポキシに確実に均一に混合した。混合物は、室温に冷却してから使用した。

アルミニウム皿において、 $\text{SbF}_5 \cdot \text{DEG}$  0.06 g を  $\text{Epon 828}$  / 添加剤混合物 2.01 g に添加し、十分に混合した。混合するとゲル粒子が形成するとともに、粘度が増加した。12 時間後、混合物の粘度が非常に高くなったが、完全には硬化しなかった。

#### 比較例 C 2 0

シッフ塩基添加剤とエポキシからなる原液を、シッフ塩基添加剤  $\text{SA1}$  0.10 g と  $\text{Epon 828}$  20 g とを混合することにより調製した。混合物を、60 °C に 5 分間加熱し、攪拌して、添加剤をエポキシに確実に均一に混合した。混合物は、室温に冷却してから使用した。

$\text{Epon 828}$  / 添加剤混合物 2.01 g をアルミニウム皿に秤量し、 $\text{SbF}_5 \cdot \text{DEG}$  0.06 g を添加し、十分に混合した。

混合するとゲル粒子が形成し；100 °C の熱板上に置いた時、ゲル粒子が直ちに暗色化し、そして物質の大部分が1 分以内に硬化して粒状固体となった。実施例 7 では、 $\text{Cp}_2\text{FeSbF}_6$  を含有する類似の組成物は、100 °C で 45 分後でも硬化しなかった。

#### 比較例 C 2 1

シッフ塩基添加剤とエポキシからなる原液を、シッフ塩基添加剤  $\text{SA3}$  0.025 g と  $\text{Epon 828}$  20 g とを混合することにより調製した。混合物を、60 °C に 5 分間加熱し、攪拌して、添加剤をエポキシに確実に均一に混合した。混合物は、室温に冷却してから使用した。

アルミニウム皿において、 $\text{SbF}_5 \cdot \text{DEG}$  0.06 g を  $\text{Epon 828}$  2.01 g に添加し、十分に混合した。混合するとゲル粒子が形成し、そして硬質粒状生成物が室温での混合 2 分以内に生成した。 $\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{SbF}_6)$  を含有する類似の樹脂混合物は、100 °C で 45 分後でもゲル化しなかった。

#### 比較例 C 2 2

アルミニウム皿において、 $\text{SbF}_5 \cdot \text{DEG}$  0.06 g を  $\text{Epon 828}$  / 15-クラウン-5 (100 : 0.29 w/w) 混合物 2.01 g に添加し、十分に混合した。混合によりゲル粒子が形成し、室温での混合 2.5 分内に迅速に

発熱した。実施例28から明らかなように、 $(\text{メシチレン})_2\text{Fe}(\text{SbF}_6)_2$ を含有する類似の樹脂混合物は、室温で少なくとも6週間は安定であった。

#### 比較例C23

15-クラウン-5とエポキシとからなる原液を、15-クラウン-5 0.29gとEpon 828/1,6-ヘキサンジオール/CHDM(78:11:11w/w)混合物100gとを混合することにより調製し、十分に混合した。

アルミニウム皿において、 $\text{SbF}_5 \cdot \text{DEG}$  0.06gを原液2.01gに添加し、十分に混合した。混合によりゲル粒子が形成し、室温での混合2分内に迅速に発熱した。 $(\text{メシチレン})_2\text{Fe}(\text{SbF}_6)_2$ を含有する類似の樹脂配合物は、緩速硬化が開始する前少なくとも2週間は室温で安定であった。

#### 比較例C24

1,10-フェナントロリンとエポキシとからなる原液を、1,10-フェナントロリン0.12gとEpon 828/1,6-ヘキサンジオール/CHDM(78:11:11w/w)混合物100gとを混合することにより調製し、十分に混合した。

アルミニウム皿において、 $\text{SbF}_5 \cdot \text{DEG}$  0.06gを原液2.01gに添加し、室温で十分に混合した。混合によりゲル粒子が形成し、2分内に迅速に発熱した。実施例33のデータから、 $(\text{メシチレン})_2\text{Fe}(\text{SbF}_6)_2$ を含有する類似の樹脂混合物は、緩速硬化が開始する前少なくとも5週間は室温で安定であったことが分かる。

比較例C17～C24のデータから、通常のルイス酸触媒は本発明で開示されている有機金属塩よりも高濃度で使用しなければならない。さらに、この通常のルイス酸触媒を含有するエポキシ混合物は、カチオン有機金属塩に使用されるのと同等の条件下では本発明における添加剤によっては安定化されなかった。

#### 比較例C25～C28

異なるルイス酸触媒により生じる物性を比較するために、以下の評価を実施した。引張試験試料は、ミネソタ州セントポールにある3M社製 $\text{Ph}_3\text{SSbF}_6$ (CAT1)、トリフェニルスルホニウム/フェニルチオフエニルジフェニルスル

ホニウムヘキサフルオロアンチモネート 塩、 $CpFeXy1SbF_6$  (CAT2)  
)、 $SbF$

5/DEG/SA21 (CAT3)、1/1/2.93w/w/w 混合物及び触媒としての $Cp_2FeSbF_6$  (CAT4) を用いて、引張試験試料作製のところで記載したようにして作製した。原液を、Epon 828 30g と各触媒0.035g、0.075g 及び0.15g から調製した。

CAT1 及びCAT2 の場合、暗所で加熱しながらエポキシに直接溶解した。CAT3 を含有する配合物の場合、安定化組成物を使用しなければならず、さもなければ引張試験試料を作製する前に試料が硬化するであろう。CAT4 の場合、当量のγ-ブチロラクトンを使用して、エポキシを添加する前に触媒を溶解した。

CAT1 及びCAT2 を含有する組成物は感光性であり、2 個のランプを通常のパワーにセットして露光量100mj/cm<sup>2</sup>としたPPG Industries Model QC1202 UVプロセッサを15.24m/分(50フィート/分)で3パスして活性化した。全ての試料についての熱硬化サイクルは、70℃で1時間後、100℃で16時間であった。引張試験を、引張試験のところに記載したようにして実施した。結果を、表22に記載する。

表 2 2

触媒 0.5 %					
比較例	C <sup>a</sup>	引張、 MPa	E <sup>*</sup> %	EB <sup>b</sup> 、 N-m	TM <sup>c</sup> MPa
C25	CAT1	13	2.6	0.3	580
C26	CAT2	50.6	4.4	0.17	1464
C27	CAT3*	36.1	19	0.57	836
C28	CAT4	71.8	9	0.66	1283

\* 試料は、完全には硬化しなかった。

• E = 伸び

- ° EB = 破断エネルギー (N - m)
- ° TM = 接線モジュラス
- ° C = 触媒

表22のデータから、これらのルイス酸は、1) 同じ重量%で使用した時異なるレベルの活性を示し、一部のルイス酸は、他のルイス酸よりも、コストの観点からより有利であろう低レベルで有効であり、そして2) これらの種々のルイス酸により硬化する時、異なる物性を生じさせるのに同じ組成物が有用であることが明らかである。

要するに、全てのルイス酸が同等ではなく、広範な実験なしには安定化添加剤の有効性を予測することは出来ない。

本発明の種々の修正及び変更は、本発明の範囲及び精神から逸脱することなく明らかになるであろう。また、本発明は、本明細書に記載の具体的実施態様に不当に限定されるべきではないことは理解されるべきである。



【 手続補正書】特許法第184条の8

【 提出日】1995年7月14日

【 補正内容】

## 明細書

## 表 1 6

## 経時的重合発熱ロフィール

反応時間 (週)	発熱エネルギー (ジュール/g)	T <sub>max</sub> (°C)
0	4 5 2	1 1 6
1	4 9 5	1 1 6
2	4 6 8	1 1 5
3	4 9 3	1 1 2
5	4 2 4	1 1 5
6	2 9 0	1 1 3
1 3	3 1 2	1 2 2

## 実施例32及び33

エポキシ樹脂の保存寿命に対する1,10-フェナントロリンの影響を調べるために、試験を行った。エポキシド/添加剤の原液を、適当量(実施例32については0.12g; 実施例33については0.06g)の微分散1,10-フェナントロリンをEpon 828 100gに添加することにより調製した。この混合物を、激しく震盪しながら約20分間80℃に加熱して、添加剤をエポキシドに確実に完全に溶解させた。

(メシチレン)<sub>2</sub>Fe(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(0.01g)をアルミニウム皿に添加し、3-メチルスルホラン0.04gを添加して触媒を完全に溶解した。原液2gを添加し、十分に混合した。いくつかのDSC試料パンを調製し、実施例C13と同様に分析した。表11におけるデータと比較した時、表17のデータは、組成物の室温硬化に対する1,10-フェナントロリンの添加による安定化効果を示している。実施例32に関する表17のデータから、本配合では、室温で6週間後に最大硬化エネルギーの95%が保持されている。

るのに対して、第1種安定化添加剤のみが存在する場合（実施例26）、最大硬化エネルギーの49%が保持されていることが分かる。さらに、

請求の範囲（請求の範囲翻訳文第59頁～第61頁）

#### 請求の範囲

1. a) エポキシモノマー及びビニルエーテル含有モノマーからなる群から選択される少なくとも一種のカチオン硬化性モノマーと、

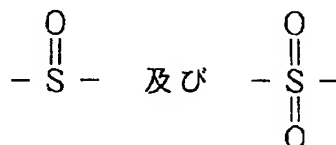
b) (1) 有機基の少なくとも1個の炭素原子を遷移金属原子に結合して含んでなる有機金属錯体カチオンの少なくとも一種の塩と、

(2) 第1種～第5種からなる群から選択される少なくとも一種の安定化添加剤又はその活性部とを含んでなる二成分開始剤との前記成分a)及びb)を含んでなるエネルギー重合性組成物であって、

前記第1種は、式I I I

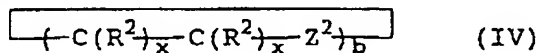


(式中、Z<sup>1</sup>は



から選択される二価部分であり、各R<sup>1</sup>は独立してC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基及び縮合又は非縮合芳香族環数1～4の基から選択される基であり、R<sup>1</sup>同士が一緒に環原子数5～7の複素環を形成できる）で表される化合物であり；

前記第2種は、式I V



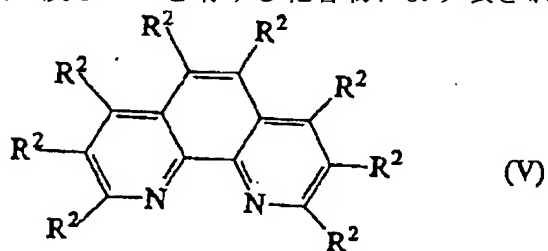
(式中、Z<sup>2</sup>は二価基-O-、-S-又は-NH-であり；各R<sup>2</sup>

は独立して水素であるか、前記で定義したR<sup>1</sup>であるか、2つのR<sup>2</sup>が一緒に少なくとも一個の置換又は非置換環を形成でき、前記環が炭素数1～30のアルキル

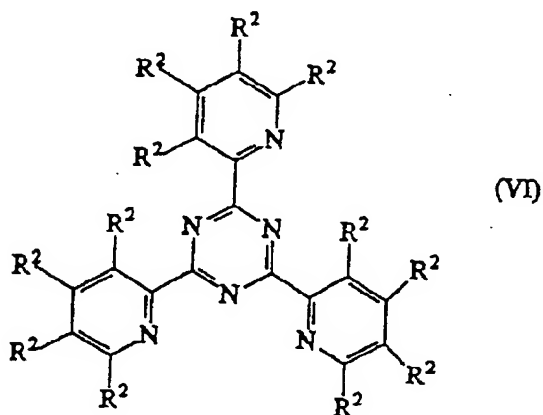
、アルケニル又はアルキニル基で置換されていても非置換であってもよく；これらの炭素原子はO、S及びNから選択される10個以下の個々の非カテネート化ヘテロ原子で中断されていてもよく；

x は1又は2であり、そしてb は3～10の整数である）で表される大環状化合物を含んでなり；

前記第3種は、式V及びVIを有する化合物により表され：

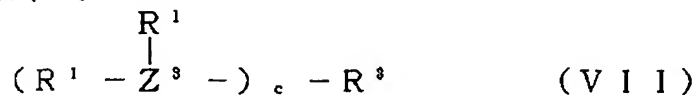


（式中、各R²は独立して前記で定義した通りである）；及びトリピリジルトリアジン類



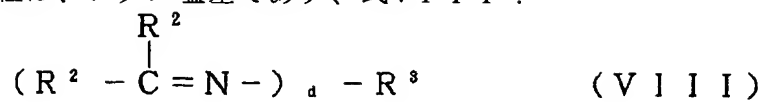
（式中、各R²は独立して前記で定義した通りである）；

前記第4種は、式VII



（式中、Z³は窒素、リン、ヒ素又はアンチモンであり；各R¹は独立して前記で定義した通りであり、そしてR³はR¹又はアルキレン及びフェニレン基から選択される二官能基であり、c は1又は2である）で表される化合物であり；

前記第5種は、シッフ塩基であり、式VII I I :



(式中、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は独立して前記で定義した通りであり、 $d$ は1又は2であり)の化合物により表すことができ; 前記組成物は任意に少なくとも一種のモノー若しくはポリーアルコール又は硬化速度を増加するための少なくとも一種の添加剤を含んでなる組成物。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 94/05243A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 C08G59/68 C08G65/12 G03F7/029

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 5 C08G G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 508 951 (CIBA-GEIGY) 14 October 1992 see claim 1 see page 4, line 3 see page 4, line 6	1,5-9
Y	---	2
Y	EP,A,0 452 263 (CIBA-GEIGY) 16 October 1991 cited in the application see claim 1	2
X	GB,A,1 404 242 (AMERICAN CAN CO.) 28 August 1975 see claims 1,4	1,5-9
A	US,A,3 816 280 (WATT W. R.) 11 June 1974 see claim 1	1-9
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 1994

Date of mailing of the international search report

15.09.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 94/05243

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,O 336 732 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO) 11 October 1989 see claim 1 -----	1-9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/US 94/05243

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0508951	14-10-92	JP-A- 5132505 US-A- 5296567	28-05-93 22-03-94
EP-A-0452263	16-10-91	JP-A- 4227625	17-08-92
GB-A-1404242	28-08-75	NONE	
US-A-3816280	11-06-74	CA-A- 991341 CA-A- 989095 CA-A- 989094 CH-A- 587301 DE-A,C 2313627 DE-C- 2366387 FR-A,B 2210638 US-A- 3721617	15-06-76 11-05-76 11-05-76 29-04-77 20-06-74 11-09-86 12-07-74 20-03-73
EP-A-0336732	11-10-89	US-A- 4846905 JP-A- 2011687	11-07-89 16-01-90

## フロント ページの続き

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 59/68	N K M	8416-4J	C 0 8 G 59/68 N K M
C 0 9 D 4/00	P D Q	8619-4J	C 0 9 D 4/00 P D Q
5/00	P S D	7211-4J	5/00 P S D
129/10	P F P	9166-4J	129/10 P F P
163/00	P K B	8416-4J	163/00 P K B
C 0 9 J 4/00	J B G	8619-4J	C 0 9 J 4/00 J B G
129/10	J C R	9166-4J	129/10 J C R
163/00	J F L	8416-4J	163/00 J F L
C 0 9 K 3/14	5 5 0	9049-4H	C 0 9 K 3/14 5 5 0 L
G 1 1 B 5/702		8721-5D	G 1 1 B 5/702

(72)発明者 パラゾット, マイケル シー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,

セント ポール, ポスト オフィス ボッ

クス 33427( 番地なし )



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**